

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08G 63/82, 63/00, C08J 5/00, C08L 67/00, D01F 6/62</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO00/24804</p> <p>(43) 国際公開日 2000年5月4日 (04.05.00)</p>																																																											
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 35%; vertical-align: top;"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05866</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月25日 (25.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr><td>特願平10/302692</td><td>1998年10月23日 (23.10.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328596</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328597</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328598</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/347450</td><td>1998年12月7日 (07.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/347451</td><td>1998年12月7日 (07.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/348970</td><td>1998年12月8日 (08.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/104490</td><td>1999年4月12日 (12.04.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/134878</td><td>1999年5月14日 (14.05.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/135258</td><td>1999年5月17日 (17.05.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/257900</td><td>1999年9月10日 (10.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264031</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264032</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264029</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/265716</td><td>1999年9月20日 (20.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/267420</td><td>1999年9月21日 (21.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270792</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270793</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270794</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> </table> </td> <td style="width: 65%; vertical-align: top;"> <p>特願平11/270795 1999年9月24日 (24.09.99) JP</p> <p>特願平11/277399 1999年9月29日 (29.09.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中嶋孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro)[JP/JP] 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi)[JP/JP] 田口裕朗 (TAGUCHI, Hiroaki)[JP/JP] 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号</p> <p>東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, ID, IN, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05866</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月25日 (25.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr><td>特願平10/302692</td><td>1998年10月23日 (23.10.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328596</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328597</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328598</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/347450</td><td>1998年12月7日 (07.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/347451</td><td>1998年12月7日 (07.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/348970</td><td>1998年12月8日 (08.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/104490</td><td>1999年4月12日 (12.04.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/134878</td><td>1999年5月14日 (14.05.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/135258</td><td>1999年5月17日 (17.05.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/257900</td><td>1999年9月10日 (10.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264031</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264032</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264029</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/265716</td><td>1999年9月20日 (20.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/267420</td><td>1999年9月21日 (21.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270792</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270793</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270794</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> </table>	特願平10/302692	1998年10月23日 (23.10.98)	JP	特願平10/328596	1998年11月18日 (18.11.98)	JP	特願平10/328597	1998年11月18日 (18.11.98)	JP	特願平10/328598	1998年11月18日 (18.11.98)	JP	特願平10/347450	1998年12月7日 (07.12.98)	JP	特願平10/347451	1998年12月7日 (07.12.98)	JP	特願平10/348970	1998年12月8日 (08.12.98)	JP	特願平11/104490	1999年4月12日 (12.04.99)	JP	特願平11/134878	1999年5月14日 (14.05.99)	JP	特願平11/135258	1999年5月17日 (17.05.99)	JP	特願平11/257900	1999年9月10日 (10.09.99)	JP	特願平11/264031	1999年9月17日 (17.09.99)	JP	特願平11/264032	1999年9月17日 (17.09.99)	JP	特願平11/264029	1999年9月17日 (17.09.99)	JP	特願平11/265716	1999年9月20日 (20.09.99)	JP	特願平11/267420	1999年9月21日 (21.09.99)	JP	特願平11/270792	1999年9月24日 (24.09.99)	JP	特願平11/270793	1999年9月24日 (24.09.99)	JP	特願平11/270794	1999年9月24日 (24.09.99)	JP	<p>特願平11/270795 1999年9月24日 (24.09.99) JP</p> <p>特願平11/277399 1999年9月29日 (29.09.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中嶋孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro)[JP/JP] 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi)[JP/JP] 田口裕朗 (TAGUCHI, Hiroaki)[JP/JP] 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号</p> <p>東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, ID, IN, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05866</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月25日 (25.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr><td>特願平10/302692</td><td>1998年10月23日 (23.10.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328596</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328597</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/328598</td><td>1998年11月18日 (18.11.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/347450</td><td>1998年12月7日 (07.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/347451</td><td>1998年12月7日 (07.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平10/348970</td><td>1998年12月8日 (08.12.98)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/104490</td><td>1999年4月12日 (12.04.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/134878</td><td>1999年5月14日 (14.05.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/135258</td><td>1999年5月17日 (17.05.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/257900</td><td>1999年9月10日 (10.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264031</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264032</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/264029</td><td>1999年9月17日 (17.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/265716</td><td>1999年9月20日 (20.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/267420</td><td>1999年9月21日 (21.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270792</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270793</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> <tr><td>特願平11/270794</td><td>1999年9月24日 (24.09.99)</td><td>JP</td></tr> </table>	特願平10/302692	1998年10月23日 (23.10.98)	JP	特願平10/328596	1998年11月18日 (18.11.98)	JP	特願平10/328597	1998年11月18日 (18.11.98)	JP	特願平10/328598	1998年11月18日 (18.11.98)	JP	特願平10/347450	1998年12月7日 (07.12.98)	JP	特願平10/347451	1998年12月7日 (07.12.98)	JP	特願平10/348970	1998年12月8日 (08.12.98)	JP	特願平11/104490	1999年4月12日 (12.04.99)	JP	特願平11/134878	1999年5月14日 (14.05.99)	JP	特願平11/135258	1999年5月17日 (17.05.99)	JP	特願平11/257900	1999年9月10日 (10.09.99)	JP	特願平11/264031	1999年9月17日 (17.09.99)	JP	特願平11/264032	1999年9月17日 (17.09.99)	JP	特願平11/264029	1999年9月17日 (17.09.99)	JP	特願平11/265716	1999年9月20日 (20.09.99)	JP	特願平11/267420	1999年9月21日 (21.09.99)	JP	特願平11/270792	1999年9月24日 (24.09.99)	JP	特願平11/270793	1999年9月24日 (24.09.99)	JP	特願平11/270794	1999年9月24日 (24.09.99)	JP	<p>特願平11/270795 1999年9月24日 (24.09.99) JP</p> <p>特願平11/277399 1999年9月29日 (29.09.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中嶋孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro)[JP/JP] 形舞祥一 (GYOBU, Shoichi)[JP/JP] 田口裕朗 (TAGUCHI, Hiroaki)[JP/JP] 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号</p> <p>東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, ID, IN, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			
特願平10/302692	1998年10月23日 (23.10.98)	JP																																																											
特願平10/328596	1998年11月18日 (18.11.98)	JP																																																											
特願平10/328597	1998年11月18日 (18.11.98)	JP																																																											
特願平10/328598	1998年11月18日 (18.11.98)	JP																																																											
特願平10/347450	1998年12月7日 (07.12.98)	JP																																																											
特願平10/347451	1998年12月7日 (07.12.98)	JP																																																											
特願平10/348970	1998年12月8日 (08.12.98)	JP																																																											
特願平11/104490	1999年4月12日 (12.04.99)	JP																																																											
特願平11/134878	1999年5月14日 (14.05.99)	JP																																																											
特願平11/135258	1999年5月17日 (17.05.99)	JP																																																											
特願平11/257900	1999年9月10日 (10.09.99)	JP																																																											
特願平11/264031	1999年9月17日 (17.09.99)	JP																																																											
特願平11/264032	1999年9月17日 (17.09.99)	JP																																																											
特願平11/264029	1999年9月17日 (17.09.99)	JP																																																											
特願平11/265716	1999年9月20日 (20.09.99)	JP																																																											
特願平11/267420	1999年9月21日 (21.09.99)	JP																																																											
特願平11/270792	1999年9月24日 (24.09.99)	JP																																																											
特願平11/270793	1999年9月24日 (24.09.99)	JP																																																											
特願平11/270794	1999年9月24日 (24.09.99)	JP																																																											
<p>(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYESTER PRODUCTION, POLYESTER, AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER</p> <p>(54) 発明の名称 ポリエステル重合触媒、ポリエステル、及びポリエステルの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A polymerization catalyst for polyester production which consists mainly of ingredients other than antimony compounds and germanium compounds, has excellent catalytic activity, and gives a polyester which, even without undergoing catalyst deactivation or removal, is effectively inhibited from thermally deteriorating during melt processing and has excellent thermal stability; a polyester obtained by using the catalyst; and a process for producing a polyester with the catalyst. The catalyst contains neither antimony nor germanium, has an activity parameter (AP) satisfying AP (min) < 2T (min), gives polyethylene terephthalate having an index of thermal stability (TD, %) satisfying TD<25, and comprises a metallic ingredient and an organic compound ingredient containing an Ar-O- and/or Ar-N< unit. The polyester is usable as, e.g., various molded articles such as a fiber, film, sheet, and hollow molding.</p>																																																													

(57)要約

アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物以外の成分を主成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融加工時の熱劣化を効果的に抑制した熱安定性に優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒、前記ポリエステル重合触媒を使用して得られたポリエステル、前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供する。アンチモンとゲルマニウムを含まず、前記ポリエステル重合触媒の活性パラメータ (AP) は $AP(\min) < 2T(\min)$ を満たし、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート (TD) は $TD(\%) < 25$ を満たす触媒であり、また金属含有成分と $Ar-O-$ 及び $/$ 又は $Ar-N<$ 単位を含む有機化合物成分から構成されるポリエステル触媒とする。ポリエステルは繊維、フィルム、シート、中空成形品等の各種成形品等に使用可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリエステル重合触媒、ポリエステルの製造方法

〔技 術 分 野〕

本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル、ポリエステルの製造方法、並びにポリエステルを使用した繊維、成形品、フィルム等の製品に関するものであり、さらに詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ポリエステルの製造方法、並びにポリエステルを使用した繊維、成形品、フィルム等の製品に関するものである。

〔背 景 技 術〕

ポリエステル重合体には、以下に例示するように各種の組成の重合体があり、各種分野において各種の用途に広く使用されている。

ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）は、機械的特性、化学的特性、並びに透明性、耐熱性、ガスバリア性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

PETは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。

ポリエチレンナフタレートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性、ガスバリア性、紫外線遮断性、耐薬品性等に優れていることから、ボトル、フィルム、シート、産業資材用繊維等へ用いられている。

ポリエチレンナフタレート（PEN）は、工業的にはナフタレンジカルボン酸もしくはナフタレンジカルボン酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によって低分子量オリゴマーを製造し、次いでこれを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。

ポリブチレンテレフタレート (P B T) は、成形性、耐熱性、機械的特性、耐薬品性等に優れることから、自動車部品や電気、電子部品などの成形材料として幅広く用いられている。

P B T は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルと 1, 4 - ブタンジオールとのエステル化もしくはエステル交換によって低分子量オリゴマーを製造し、次いでこれを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。

ポリプロピレンテレフタレートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性、耐薬品性、耐候性、電気的特性、柔軟性等に優れていることから、繊維、フィルム、ならびに自動車部品、電気・電子部品などの幅広い分野で用いられている。

ポリプロピレンテレフタレートは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとプロパンジオールとのエステル化もしくはエステル交換によって低分子量オリゴマーを製造し、次いでこれを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。

シクロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート (以下、CHDM 変性 P E T と呼ぶ) は、耐衝撃性、透明性、ガスバリア性、耐薬品性、リサイクル性等に優れていることから、シート等の各種成形体へ用いられている。

CHDM 変性 P E T は、テレフタル酸とエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル化、もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル交換によって低分子量オリゴマーを製造し、次いでこれを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。

上記のポリエステル、特に P E T、P E N を使用したポリエステル繊維は物性面、コスト面でのバランスに優れた有機繊維であり、長繊維、又は短繊維として衣料用途に限らず、各種インテリア用途、詰め綿や不織布等の資材用途などに広くかつ大量に使用されている。

上記のポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重合触媒即ち重縮合触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが

析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

フィルム用のポリエステルにおいては、金属アンチモンの析出は、ポリエステル中の異物となり、溶融押し出し時の口金汚れの原因になるだけでなく、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、ポリエステルの結晶化速度が速く、透明性の優れた中空成形品を得ることが非常に困難である。

ポリエステル中の異物は、繊維中に強度低下をもたらす異物となり、製糸時の口金汚れの原因となる。ポリエステル繊維においては、主に操業性の観点から、異物の発生のないポリエステル重合触媒が求められる。

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

PETボトル等の透明性が要求される用途について、アンチモン触媒の有する問題点を解決する方法として、例えば特開平6-279579号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品は透明性が十分なものとはいえない。

また、特開平10-36495号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用して透明性に優れたポリエステルの連続製造法が開示されている。しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなり問題である。

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ熱安定性に優れたポリエス

テルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

以上のような経緯で、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外の重合触媒であり、触媒活性に優れかつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外で優れた触媒活性を有する重合触媒としては、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

またテトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物を用いて製造されたポリエステル繊維は溶融成形時に熱劣化を受けやすく、また著しく着色するという問題点を有する。

チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する試みとして、例えば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルを重合した後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。この技術に代表されるように、リン系化合物のような安定剤を添加して触媒を失活することによってポリエステルの熱安定性を向上することは確かに可能であるが、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。また、添加剤を使うこと自体、コストアップにもつながるので好ましくない。

また、ポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号では、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上にコストアッ

ブにもつながるので好ましくない。

本発明の目的は、アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物以外の成分を主成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、熔融加工時の熱劣化を効果的に抑制した熱安定性に優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒、前記ポリエステル重合触媒を使用して得られたポリエステル、前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。

また本発明の他の目的は、前記ポリエステル重合触媒を使用して得られたPET, PBT, PEN, CHDM変性PET, ポリプロピレンテレフタレート並びにその製造方法を提供する。

さらに本発明の他の目的は、上記のポリエステルを使用した成形品、フィルム、繊維、産業資材用繊維、改質繊維、難燃繊維を提供する。

[発 明 の 開 示]

本願の発明者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、第1成分、第2成分はそれ自体は重縮合触媒としての活性は十分ではないが、驚くべき事にこれらを共存させることによって、活性がより高められ、重縮合触媒として十分実用的な活性を示すことを見だし、本発明を完成した。

本発明は、ポリエステル重合触媒であって、アンチモンとゲルマニウムを含まず、前記ポリエステル重合触媒の活性パラメータ (AP) は下記式 [1] を満たし、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートの熱安定性指標 (TD) は下記式 [2] を満たすことを特徴とする。

$$[1] \text{ AP (min) } < 2 \text{ T (min) }$$

(APは所定の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.5 dl/gのポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間 (min) を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンの添加量は、生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol %である。)

$$[2] \text{ TD (\%) } < 25$$

(TDは固有粘度 0.6 dl/g のPET 1 g をガラス試験管に入れ 130°C で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で 300°C にて2時間溶融状態に維持したときの固有粘度の減少率(%)を示す。)

好ましくは、 $AP(\text{min}) < T1.5(\text{min})$ であり、さらに好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min})$ である。

TDは、好ましくは $TD < 22\%$ であり、さらに好ましくは $TD < 18\%$ である。TDが 25% 以上であるような触媒だと、この触媒を用いて重合したポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすくなり、得られる繊維やフィルムなどの極端な強度低下や著しい着色を招いてしまう。

前記触媒は、アンチモン又はゲルマニウムを含まない金属及び／又は金属化合物から選択される少なくとも1種の金属含有成分(実質的に触媒活性が有るとは言えないもの、実質的に触媒活性があってもその活性が十分ではないものを含む)、及び有機化合物成分(実質的に触媒活性が有るとは言えないもの、実質的に触媒活性があってもその活性が十分ではないものを含む)とから構成されるものであることが好ましい。

上述の発明においては、前記有機化合物成分は、一般式(式1)及び／又は一般式(式2)を含む化合物群から選ばれる1種以上の化合物であることが好適である。

(式1)

$\text{Ar}-\text{O}-$

(式2)

$\text{Ar}-\text{N}<$

((式1)、(式2)中、Arはアリール基を表す。)

また本発明は、ポリエステル重合触媒であって、アンチモン又はゲルマニウムを含まない金属及び／又は金属化合物から選択される少なくとも1種の金属含有成分、及び有機化合物成分から構成され、前記有機化合物成分が一般式(式1)及び／又は一般式(式2)を含む化合物群から選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする。

(式1)

$$\text{Ar}-\text{O}-$$

(式2)

$$\text{Ar}-\text{N}<$$

((式1)、(式2) 中、Arはアリール基を表す。)

なお、本発明の有機化合物成分は、一般式(式1)、(式2)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香環にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

本発明は、触媒活性を実質的に有さない第1成分、及び触媒活性を実質的に有さない第2成分の少なくとも2成分からなる実質的に触媒活性を有することを特徴とするポリエステル重合触媒である。少なくとも第1成分は金属含有成分であることが好ましく、少なくとも第2成分は有機化合物成分であることが好ましい。

本発明は、ポリエステルの重合方法にも関し、前記重合方法は、ポリエステル形成原料に上述の第1成分と第2成分を同時に、又は別々に添加することを特徴とする。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明における第1成分として好適な金属含有成分としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、又はこれらの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされない。上記の金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレン

スルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*s*o*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、又はそれらの化合物の中でも、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Tl, Pb, Bi, Cr, Ni, Mo, Tc, Re, Sc, Y, Zr, Hf, V, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Hg, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Mn, Co, Zn, In, Fe, Nb, Ta, W, Si、又はそれらの化合物が特に好ましい。

本発明の、ポリエステル重合の活性を実質的に有さない化合物の少なくとも1種は金属又はその化合物であることが好ましい。またポリエステル重合の活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも1種は有機化合物であることが好ましい。

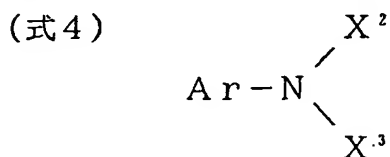
上記の本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属またはその化合物とはNa, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Si, V, Cr, Ru, Rh, Pd, Te, Cuなどの金属またはそれらの化合物であり、好ましくは、Na, K, Rb, Cs, Be, Si, Cuまたはそれらの化合物である。これらの金属の化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機

硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*so-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

これらアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属又はこれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

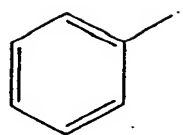
本発明におけるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物成分としては、既に述べた一般式(式1)および/または(式2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒において、添加剤として使用される前記一般式(式1)及び/又は(式2)、即ち $Ar-O-$ 及び/又は $Ar-N<$ の構造を含む化合物としては、詳しくは、下記一般式(式3)及び/又は(式4)の構造を含む化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

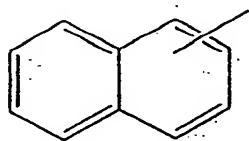


式(式3)、(式4)中、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、 Ar は下記一般式(式5)から(式12)などに例示されるアリール基を表す。

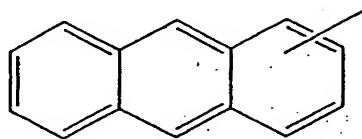
(式5)



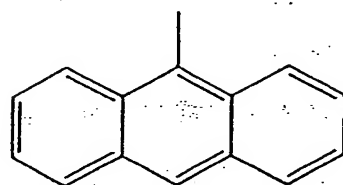
(式6)



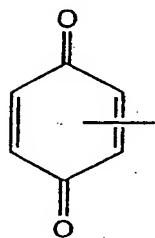
(式7)



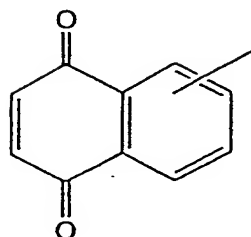
(式8)



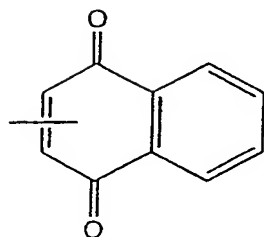
(式9)



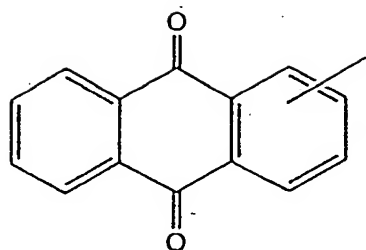
(式10)



(式11)

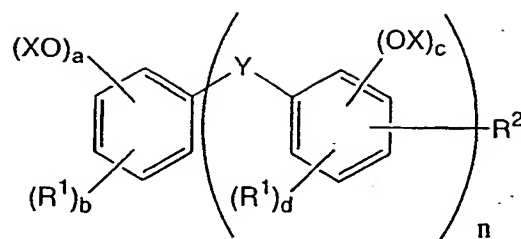


(式12)

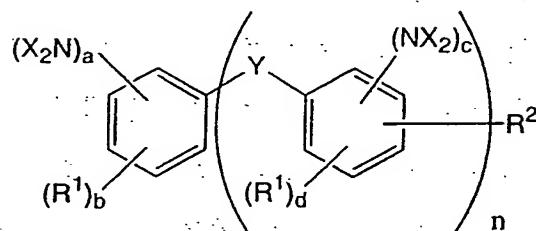


Arが一般式(式5)で表される $Ar-O-X^1$ 及び/又は $Ar-N(-X^2)(-X^3)$ の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式(式13)および(式14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物並びにおよびそれらの誘導体、下記一般式(式15)および(式16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、又は下記一般式(式17)および(式18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのなかでも直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、又は環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物又は環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(式45)で表される2, 2'-ビスフェノール、下記式(式46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(式47)で表される2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(式48)で表される2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(式49)で表される2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(式50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(式51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(式52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(式53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(式54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(式55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(式56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、又は下記式(式57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体が特に好ましい。

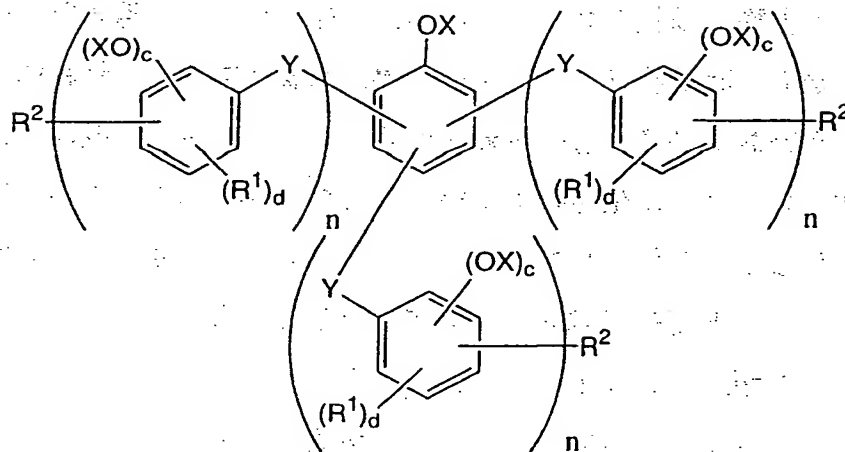
(式 13)



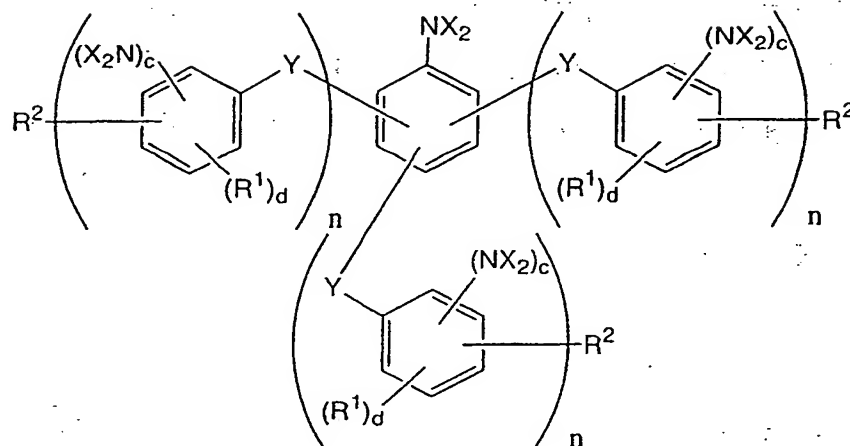
(式 14)



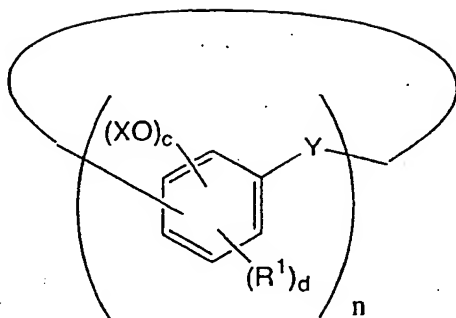
(式 15)



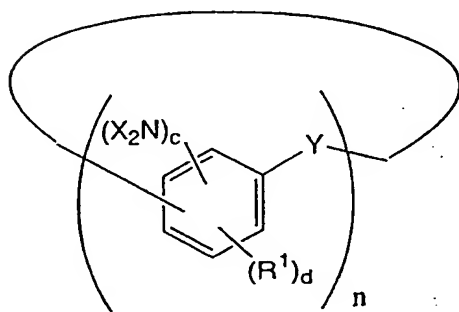
(式 16)



(式 17)



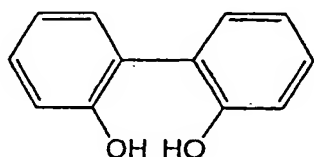
(式 18)



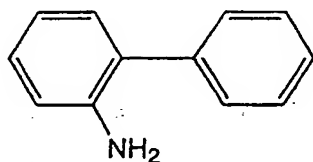
式 (式 13) ~ (式 18) 中、各 R^1 は同じか又は異なり、C 1 から C 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 R^2 は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する

炭化水素基などを表し、各Yは同じか又は異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-\text{O}-$ 、 $-(\text{アルキレン})-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ などを表し、各nは同じか又は異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0又は1から3の整数を表し、各cは同じか又は異なり、1から3の整数を表し、各dは同じか又は異なり、0又は1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

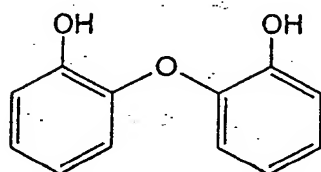
(式45)



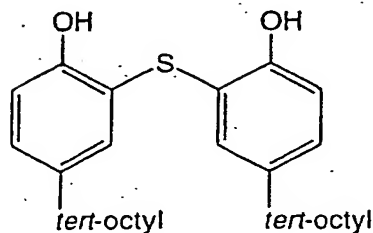
(式46)



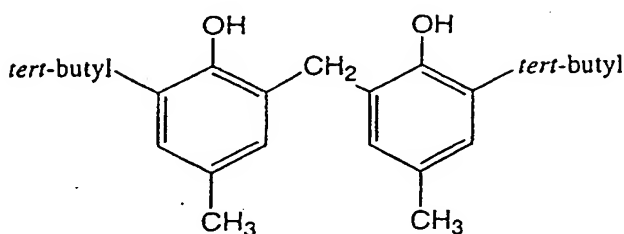
(式47)



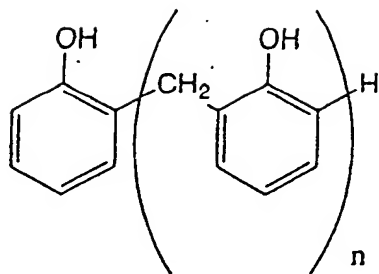
(式48)



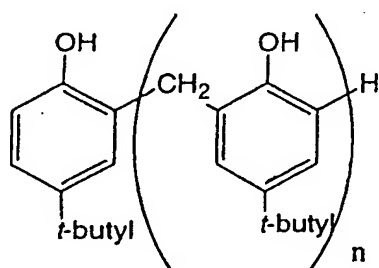
(式49)



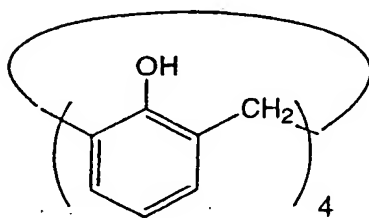
(式50)

((式50) 中、 n は1から99の任意の整数を表す。)

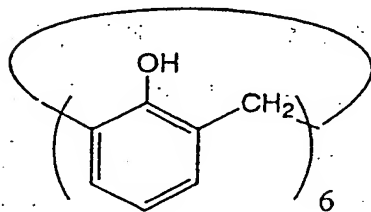
(式51)

((式51) 中、 n は1から99の任意の整数を表す。)

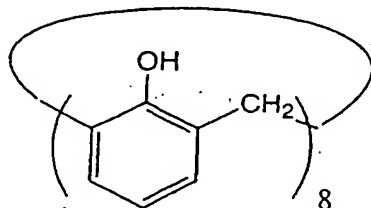
(式52)



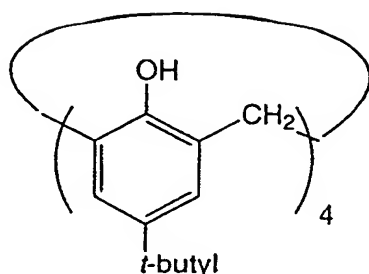
(式53)



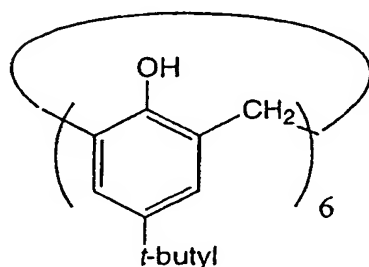
(式54)



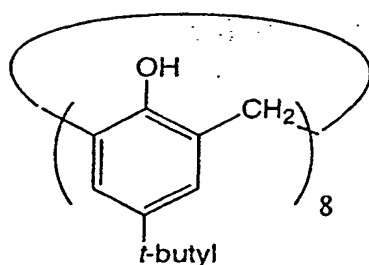
(式 5 5)



(式 5 6)



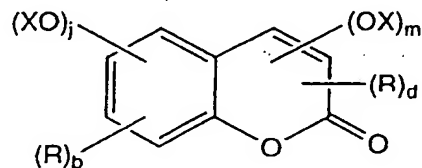
(式 5 7)



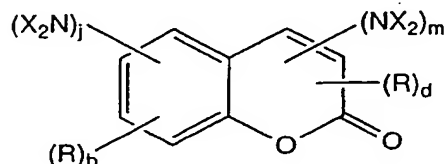
Arが一般式(88)で表される $Ar-O-X^1$ 及び/又は $Ar-N(-X^2)-X^3$ の構造を含む化合物のその他の例としては、下記一般式(式19)および(式20)で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式(式21)および(式22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(式23)および(式24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(式25)および(式26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(式27)および(式28)で表されるようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(式29)および(式30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(式31)および(式32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、又はクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、又はクロマン誘導体のなかでも、下記式

(式58)で表されるエスクレチン、下記式(式59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(式60)で表されるクリシン、下記式(式61)で表されるモリン、下記式(式62)で表される2-アミノクロモン、下記式(式63)で表されるエビカテキン、又は下記式(式64)で表されるエビガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

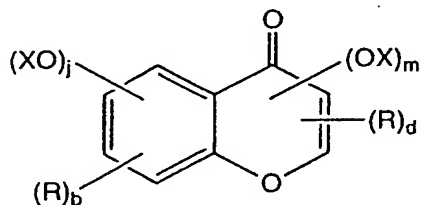
(式19)



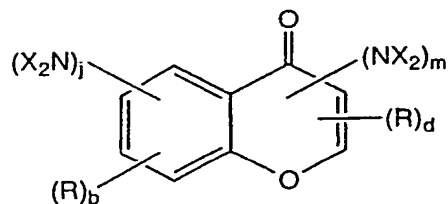
(式20)



(式21)



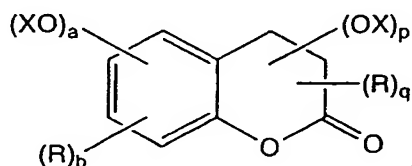
(式22)



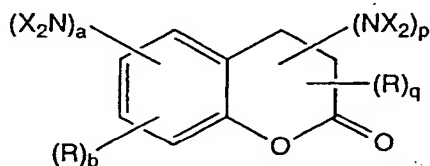
式(式19)～(式22)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基

などを表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j および b は 0 又は 1 から 3 の整数を表し、m および d は 0 又は 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq m + d \leq 2$ 、 $1 \leq j + m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

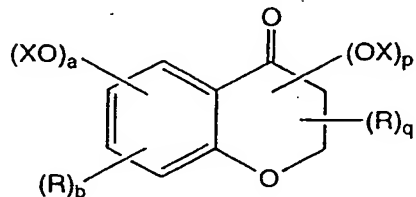
(式 2 3)



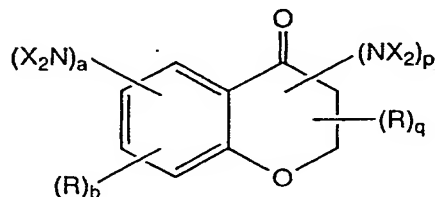
(式 2 4)



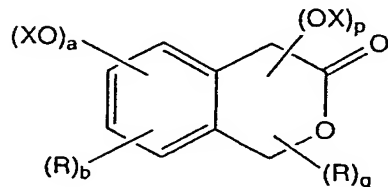
(式 2 5)



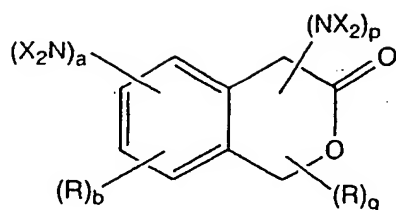
(式 2 6)



(式 2 7)

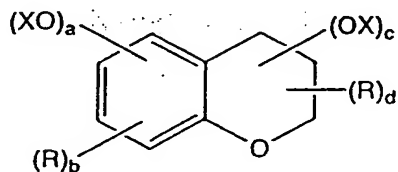


(式 28)

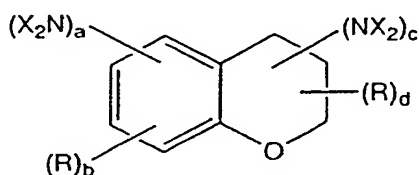


式(式 23)～(式 28)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0又は1から3の整数を表し、cおよびdは0又は1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

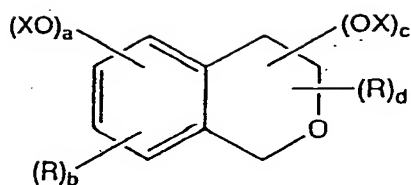
(式 29)



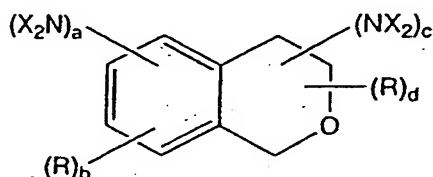
(式 30)



(式 3 1)

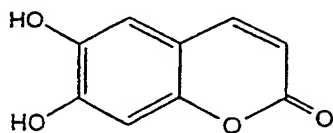


(式 3 2)

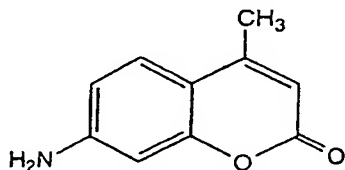


式 (式 2 9) ~ (式 3 2) 中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a は 1 から 3 の整数を表し、b は 0 又は 1 から 3 の整数を表し、c および d は 0 又は 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

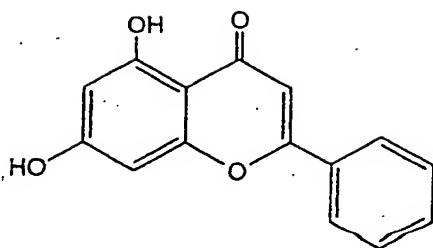
(式 5 8)



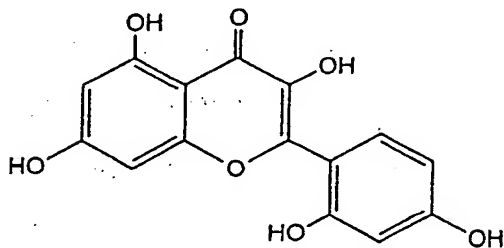
(式 5 9)



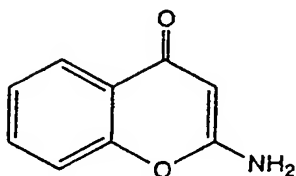
(式 6 0)



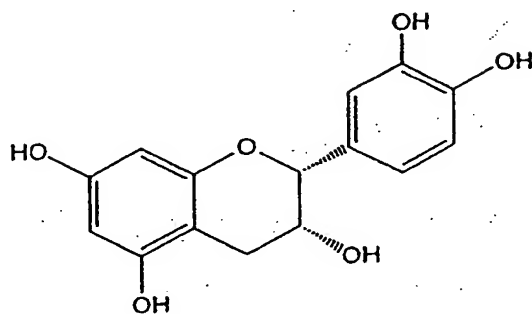
(式 6 1)



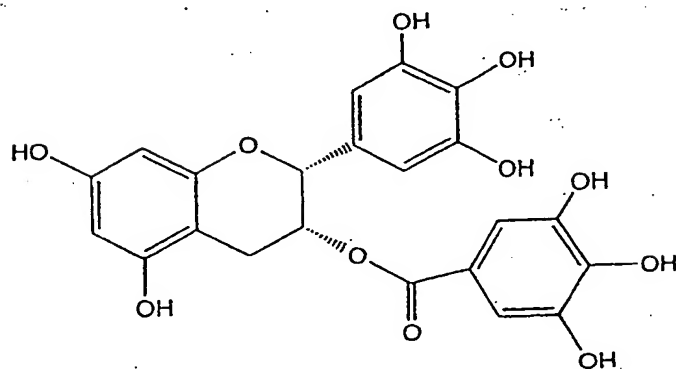
(式 6 2)



(式 6 3)



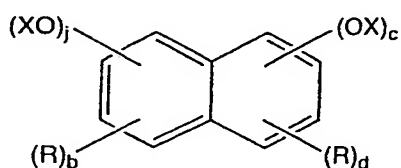
(式 6 4)



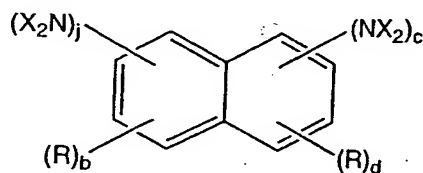
Arが一般式(89)で表される $\text{Ar}-\text{O}-\text{X}^1$ 及び/又は $\text{Ar}-\text{N}(-\text{X}^2)$

)-X'の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式(式33)および(式34)で表されるようなナフタレン誘導体、又は下記一般式(式35)および(式36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(式65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(式66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(式67)で表されるナフトールAS、下記式(式68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、又は下記式(式69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム又は1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

(式33)



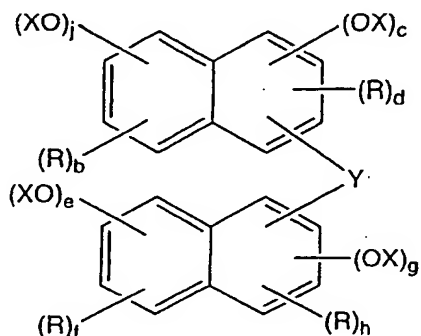
(式34)



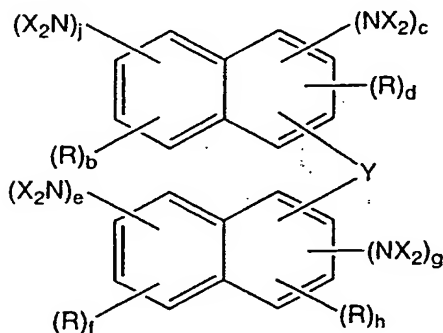
式(式33)、(式34)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0又は1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$ である。こ

ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

(式 3 5)



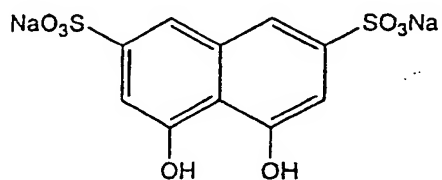
(式 3 6)



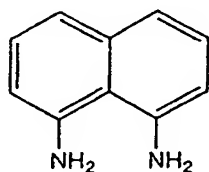
式 (式 3 5)、(式 3 6) 中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Y は直接結合、C 1 から C 1 0 のアルキレン基、- (アルキレン) - O -、- (アルキレン) - S -、- O -、- S -、- S O₂ -、- C O -、- C O O - などを表し、j、b、c、d、e、f、g、および h は 0 又は 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 3$ 、

$0 \leq e + f \leq 4$ 、 $0 \leq g + h \leq 3$ 、 $1 \leq j + c + e + g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

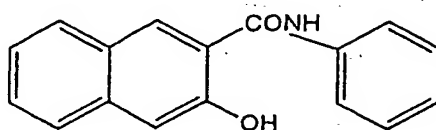
(式 6 5)



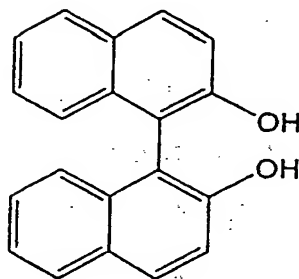
(式 6 6)



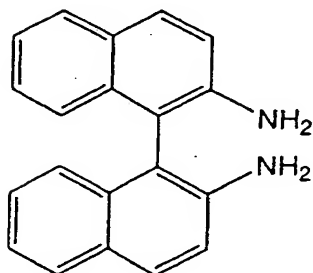
(式 6 7)



(式 6 8)



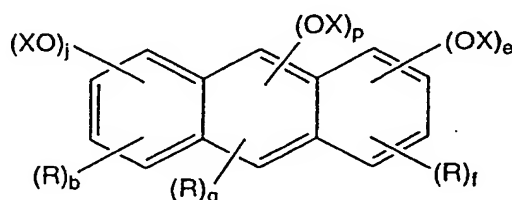
(式 6 9)



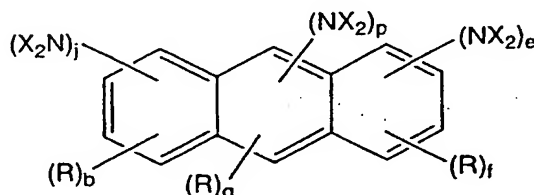
Arが一般式(90)又は(91)で表される $\text{Ar}-\text{O}-\text{X}^1$ 及び/又は $\text{Ar}-\text{N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$ の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式(式37)および(式38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、こ

これらのなかでも、下記式（式 70）で表されるアンスラロビン、下記式（式 71）で表される 9, 10-ジメトキシアントラセン、又は下記式（式 72）で表される 2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

（式 37）

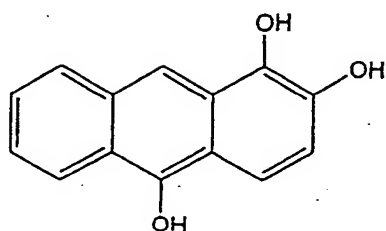


（式 38）

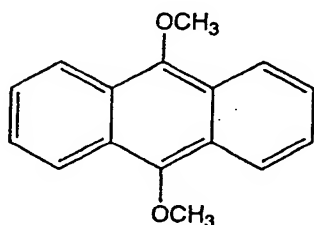


式（式 37）、（式 38）中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、（アシル）-O- で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、e、および f は 0 又は 1 から 3 の整数を表し、p および q は 0 又は 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $0 \leq e + f \leq 4$ 、 $1 \leq j + p + e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

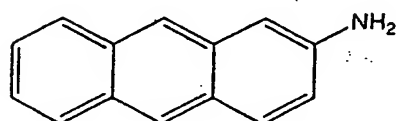
(式70)



(式71)

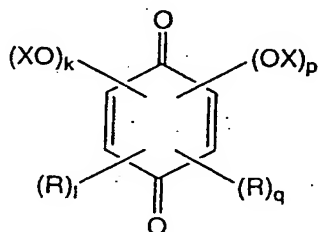


(式72)

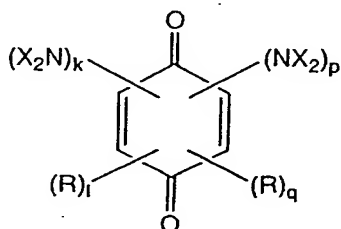


Arが一般式(92)で表される $Ar-O-X^1$ 及び/又は $Ar-N(-X^2)-X^3$ の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式(式39)および(式40)で表されるようなベンゾキノ誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(式73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノおよびその誘導体が好ましい。

(式39)

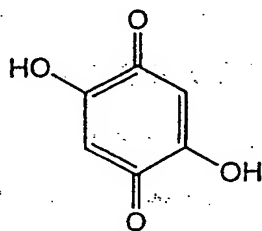


(式40)



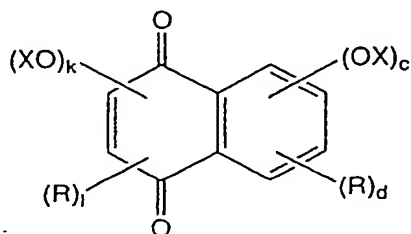
式(式39)、(式40)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)ーOーで表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k、l、p、およびqは0又は1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $1 \leq k + p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

(式73)

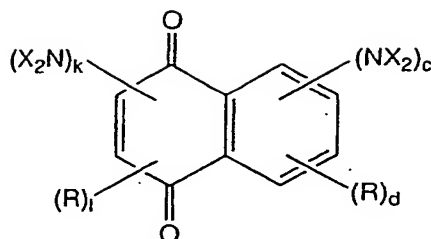


Arが一般式(93)又は(94)で表される $Ar-O-X^1$ 及び/又は $Ar-N(-X^2)-X^3$ の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式(式41)および(式42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(式74)で表される5,8-ジヒドロキシー-1,4-ナフトキノン又は下記式(式75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

(式41)

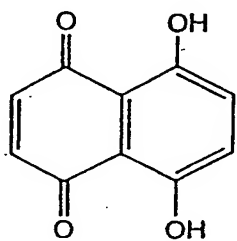


(式 4 2)

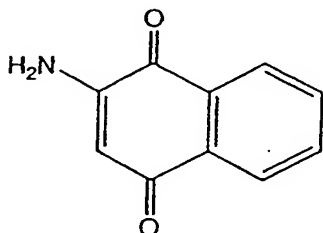


式 (式 4 1) ~ (式 4 2) 中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) - O - で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k および l は 0 又は 1 から 2 の整数を表し、c および d は 0 又は 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq k + c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

(式 7 4)



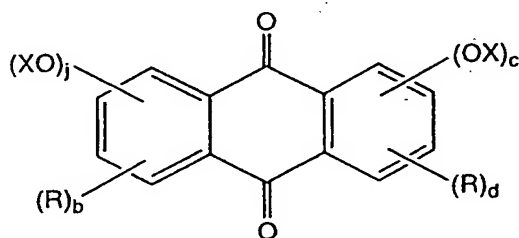
(式 7 5)



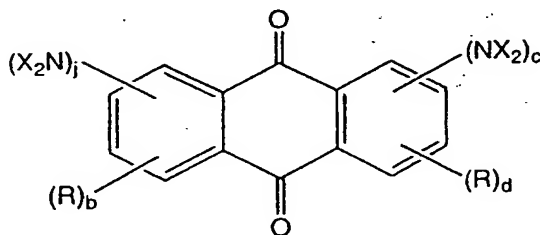
Ar が一般式 (9 5) で表される $Ar-O-X^1$ 及び/又は $Ar-N(-X^2)$

) $-X^3$ の構造を含む化合物としては、例えば、下記一般式 (式 4 3) および (式 4 4) で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式 (式 7 6) で表されるキナリザリン、下記式 (式 7 7) で表されるアリザリン、下記式 (式 7 8) で表されるキニザリン、下記式 (式 7 9) で表されるアントラルフィン、下記式 (式 8 0) で表されるエモジン、下記式 (式 8 1) で表される 1, 4-ジアミノアントラキノン、下記式 (式 8 2) で表される 1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン、又は下記式 (式 8 3) で表されるアシッドブルー 25 およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリン又は 1, 4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

(式 4 3)



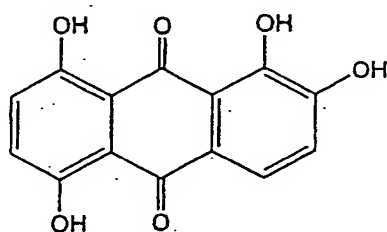
(式 4 4)



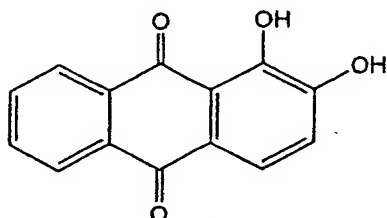
式 (式 4 3)、(式 4 4) 中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 20 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、水ルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 20 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、又はエーテル結合

を有する炭化水素基などを表し、 j 、 b 、 c 、および d は0又は1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。

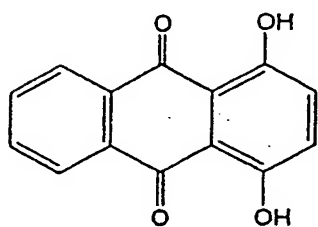
(式76)



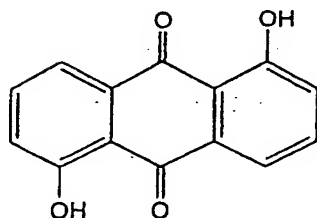
(式77)



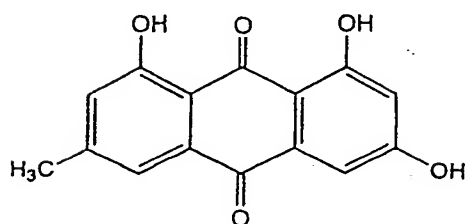
(式78)



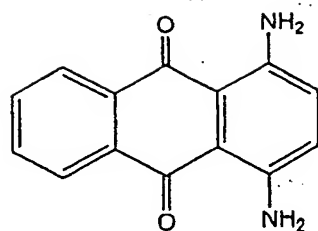
(式79)



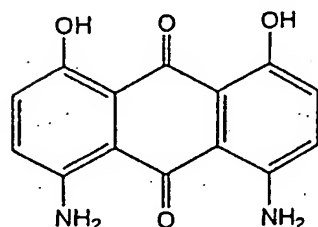
(式80)



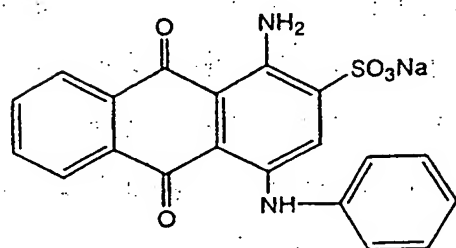
(式 8 1)



(式 8 2)



(式 8 3)



このような添加剤の使用量としては、共存する金属含有成分のモル数に対して 0.01～100モルであることが好ましく、更に好ましくは 0.05～50モルである。

本発明によるポリエステル製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、PETの重合方法においては、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用

いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

本発明の重縮合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前であることが望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、金属含有成分と添加剤である有機化合物成分とを予め混合した混合物としてを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また金属含有成分と有機化合物成分とを同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などの他の重縮合触媒を、これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いてもよい。

ただし、アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は、30ppm以下である。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、金属アンチモンの析出が起これ、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は10ppm以下である。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にすると、コスト的に不利になるため好ましくない。

添加可能なアンチモン化合物としては、好適な化合物として三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンの使用が好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲル

マニウムが好ましい。

また、チタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒としては、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネートなどが挙げられ、特にテトラブチルチタネートの使用が好ましい。またスズ化合物としては、ジブチルスズオキシサイド、メチルフェニルスズオキシサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシサイド、トリエチルスズハイドロオキシサイド、モノブチルヒドロキシスズオキシサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキシサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキシサイドの使用が好ましい。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から適ばれる一種又は二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種又は二種以上とから成るもの、又はヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、又は環状エステルから成るものをいう。

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレン

ジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加されたグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリ

メチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが例示される。

また、本発明のポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシルエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β -ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1, 2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9, 10-ジヒドロ-10-オキサー(2, 3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)(CHDM変性PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートの使用がさらに好ましい。

本発明で言うポリエチレンテレフタレートとは、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートからなるポリエステルであり、全酸成分に対してテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がエチレングリコールであり、全グリコール成分に対してエチレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

本発明で言うポリエチレンナフタレートとは主たる酸成分がナフタレンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がエチレングリコールであるポリエステルである。主たる酸成分がナフタレンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してナフタレンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分がエチレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してエチレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

ポリエチレンナフタレート原料として用いられるナフタレンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。これらのうちで、2, 6-ナフタレンジカルボン酸又はこのエステル形成性誘導体がとくに好ましい。

PBTは、主たる酸成分がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分が1, 4-ブタンジオールであるポリエステルである。

主たる酸成分がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分が1,4-ブタンジオールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対して1,4-ブタンジオールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

なお、PBTの重合触媒として本発明の触媒を使用すると、テトラヒドロフランの副生を効果的に抑制することができる。

本発明で言うポリプロピレンテレフタレートとは主たる酸成分が、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分が1,3-プロパンジオールであるポリエステルである。主たる酸成分が、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たるグリコール成分が1,3-プロパンジオールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対して1,3-プロパンジオールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

本発明で言うシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル(CHDM-PET)とは、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主たる酸成分としエチレングリコール又はシクロヘキサンジメタノールを主たるグリコール成分とするコポリエステルである。主たる酸成分がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であるコポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を合計して90モル%以上含有するコポリエステルのことである。

。主たるグリコール成分がエチレングリコール又はシクロヘキサンジメタノールであるコポリエステルとは、このコポリエステル中のグリコール成分に90～50モル%のエチレングリコールおよび10～95モル%のシクロヘキサンジメタノールを含有し、エチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノール以外のグリコールを10モル%以下含有するコポリエステルをいう。

本発明で用いられるシクロヘキサンジメタノールとしては、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。これらのうちで、1, 4-シクロヘキサンジメタノールがとくに好ましい。

上記のポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート) (CHDM変性PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレートにおいては、その主成分となる酸成分、グリコール成分以外に、目的に応じて上述のポリカルボン酸、多価アルコール等から選択される適宜の成分を共重合させることは好適な態様である。

本発明のポリエステルを製造する際に用いる重合触媒を用いたポリエステルの重合は、従来公知の方法で行うことができる。すなわち、PETを例として説明すると、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、2.5 kg/cm² の加圧下245℃にて、生ずる水を系外へ留去しながらエステル化反応を行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する。留去した水の量から計算してエステル化率が95%に達した時点で放圧する。ここに該触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間以上攪拌する。引き続き、50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとして、さらに275℃、0.1 Torrで一定速度で攪拌を行いながら重縮合反応を行いポリエチレンテレフタートを重合する。このうち重縮合反応に要した時間を重合時間と呼ぶ。

本発明におけるAPは上記した方法により固有粘度が0.5 dl/gのポリエチレンテレフタートを重合するのに要する時間 (min) である。Tの測定に使用する三酸化アンチモンは市販の三酸化二アンチモン、例えばALDRICH

製のAntimony (III) oxide、純度99.999%を使用し、これを約10 g/Lの濃度となるようにエチレングリコールに150°Cで約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%になるように添加する。

本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、限界活性パラメータ(LP)が $LP(\min) > 2T(\min)$ を満たすものである。ただし、LPは上記した方法により固有粘度が0.3 dl/gのポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。

そしてポリエステル重合の触媒活性を実質的に有する化合物とは、 $AP(\min) < 2T(\min)$ を満たすものである。好ましくは $AP(\min) < 1.5T(\min)$ であり、さらに好ましくは、 $AP(\min) < T(\min)$ である。

本発明のポリエステル中にはリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤やフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによってポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。リン系安定剤としては、リン酸ならびにトリメチルホスフェート等のリン酸エステル、亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステル、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等の亜ホスホン酸エステル、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸ならびにホスホン酸のモノあるいはジアルキルエステルなどが挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などが挙げられる。

本発明の方法に従ってポリエステルの重合した後、このポリエステルから触媒を除去するか、又はリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

本発明のポリエステル中には、コバルト化合物等の青み付け剤、有機系、無機

系、および有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステル等の着色を抑えることができる。また他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

本発明のPBT、ポリプロピレンテレフタレート等のポリエステルを自動車部品や電気・電子部品等の成型品に用いる際には、ガラス繊維などの強化材のほか、無機質充てん材などを充てんすることによって成型品の寸法安定性、強度、剛性を高めることは好適な態様である。

本発明のポリエステルは既知の方法、例えば押し出し法、カレンダー法などに従って、熔融押し出し後、冷却して未延伸フィルムとし、続いて逐次2軸延伸、同時2軸延伸、縦1軸延伸、横1軸延伸あるいはこれらの組み合わせなどにより延伸され、延伸フィルムとされ得る。2軸延伸においては逐次2軸延伸が特に効果的であり、その際の縦横の順序はどちらが先でも構わない。延伸倍率は用途により異なるが縦、横ともに2～7倍が好ましい。2軸延伸により得られた2軸延伸フィルムは各種用途に用いられるが、特に磁気テープ用に最適である。

また1方向に2.5～7.0、好ましくは3.0～6.0に延伸し該方向と直角方向に1.0～2.0倍以下好ましくは1.1～1.8倍に延伸することで熱収縮性に優れたフィルムを得ることができる。この場合は最初の方角への延伸は主に高い熱収縮性を得るためであり、最初の方角と直角方向への延伸は最初の1方向に延伸されたフィルムの耐衝撃性や引裂抵抗性の不十分さを解決するのに有効である。こうして得られた熱収縮性フィルムは包装用途、特に飲食品や医薬品、その他種々の商品について包装体の中の内容物や商品の販売元を表示し、また商品を包装するためのラベルや容器のキャップシールとして商品中の異物の混入防止、商品の劣化防止、展示中の汚損防止のためのセーフティーシールド、あるいは商品を束ねるための包装材料などとして用いられる。

延伸法についても特に制限はなく、ロール延伸、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法などがあげられる。なお、延伸においてヒートセットを目的に応じて行ってもよいことは言うまでもない。フィルムの厚みは1～300

μm が好ましい。本発明の重合触媒を使用したポリエステルフィルムは、重合触媒に起因する異物が少なく、また熔融成形時の熱劣化も少ない。その結果、熔融押し出し時の口金汚れ、フィルムの表面の欠陥、着色等が少なくなる。

本発明のポリエステルフィルムの原料であるポリエステルには、必要に応じて易滑性を付与するために滑剤を添加することが望ましい。滑剤としては例えばシリカ、アルミナ、アルミナシリケート、 BaSO_4 、 CaSO_4 などを用いることができる。

本発明のポリエステルはまた、成形品、特にペットボトル等の中空成形品にも適したものであり、いわゆるペットボトルと称される中空成形品には、PEN又はPETの使用が好適であり、PETの使用がより好適である。

ペットボトル等の中空成形品用のポリエステルの固有粘度は、 $0.57 \sim 0.90 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.58 \sim 0.88 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.60 \sim 0.85 \text{ dl/g}$ の範囲である。 0.57 dl/g 以下では、得られた中空成形品等の機械的特性が悪い。また、 0.90 dl/g を越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、中空成形品が黄色に着色する等の問題が起こる。

また、中空成形品用のPETは、グリコール成分としてジエチレングリコールを、グリコール成分の $1.5 \sim 5.0$ モル%、好ましくは $1.6 \sim 4.5$ モル%、更に好ましくは $1.7 \sim 4.0$ モル%使用することが好ましい。ジエチレングリコール量が 1.5 モル%以下の場合は、得られた中空成形品の透明性が悪くなる場合がある。またジエチレングリコール量が 5.0 モル%以上の場合、ポリエステル樹脂のガラス転移点が低下し、得られた中空成形品の耐熱性が低下し、また熱安定性が悪いため成形時にアセトアルデヒド含量の増加量が大となり、保香性に悪影響を与える。

また、ペットボトル等の中空成形品用のポリエステルは、アセトアルデヒド含量が 10 ppm 以下、好ましくは 8 ppm 以下、更に好ましくは 5 ppm 以下であることが好ましい。アセトアルデヒド含量が 10 ppm 以上の場合、このポリエステルから成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

原料ポリエステル中のアセトアルデヒドの含有量は、固相重合を行うことによってより低減することができる。

また、中空成形品用のポリエステルは、環状 3 量体の含有量が 0.35 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.33 重量%以下、さらに好ましくは 0.32 重量%以下である。本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形品を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状 3 量体の含有量が 0.35 重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形品の透明性が非常に悪化する。

本発明のポリエステルを用いた中空成形品は、一般に用いられる溶融成形法、即ちインジェクションブロー、ダイレクトブロー、延伸ブロー等の方法により成形することができる。

延伸中空成形品を製造する場合は、公知のホットバリソン法又はコールドバリソン法等の方法を用いて本発明のポリエステルから、透明な、耐熱性に優れた中空成形品を作ることができる。本発明のポリエステルを用いて延伸中空成形品を製造する場合は、先ず射出成形により予備成形体を成形し、次いでこれを延伸ブロー成形してボトルに成形する。射出成形は、一般に約 265～約 300℃の射出温度、約 30～約 70 kg/cm² の射出圧力で実施し、予備成形体を成形する。この予備成形体の口栓部を熱処理して結晶化させる。このようにして得られた予備成形体を、コールドバリソン法の場合は約 80～約 120℃に予熱し、またホットバリソン法の場合は約 80～約 120℃になるように冷却する。この予備成形体をブロー金型中で約 120～約 210℃にて延伸ブロー成形し、次いで約 0.5～約 30 秒間熱処理する。延伸倍率は、通常、縦方向に 1.3～3.5 倍、周方向に 2～6 倍とするのがよい。

また、本発明のポリエステルは、多層中空成形品用にも使用することができる。

本発明のポリエステルは、繊維にすることが好適である。繊維を構成するポリエステルは、その繰返し単位の 80 モル%以上がエチレンテレフタレート単位又はエチレンナフタレートであることが特に好ましい。また本発明のポリエステル繊維の製造においては、常法の製糸条件を採用できるが、紡糸速度は 700～

8000m/分、好ましくは2000~5000m/分で紡糸される。

700m/分以下の紡糸速度では生産性が低くコストの高いものとなってしまう、実用的でない。また、8000m/分以上で紡糸することは、理論的な生産性を考えると好ましいが、紡糸時に発生する、随伴流の制御など工学的に解決しなければならない問題が大きくなり、紡糸装置などの改造を実施しなければ、紡糸での糸切れが多発し、好ましくない。

このように引き取った紡出糸はいったん巻き取って、延伸工程を経ても良いし、いったん巻き取ることなく、引き続き延伸を行い、延伸糸として使用しても良い。糸の太さは特に限定されず1dpf以下の極細から100dpf以上の極太まで自由である。用途により仮撚り、撓縮を施してよく繊維の断面も丸、三角、中空等自由である。また他素材との複合紡糸も可能である。

いずれの場合においても1.3倍以下の延伸倍率では十分な強度が得られない。また、通常の延伸工程では3.5倍以上の延伸を安定的に行う事は困難である。

なお、短繊維として利用する場合、公知の通り、繊維長は3~200mmであることが望ましく、10~150mmであればさらに好ましい。またこれも公知であるが撓縮度は5~35%であることが望ましく、8~30%であればさらに好ましい。

また、本発明のポリエステル繊維を産業資材用ポリエステル繊維として使用する場合、6g/d以上の破断強度と12%以上の破断伸度を有することが好ましく、破断強度は7g/d以上であることがさらに好ましい。

繊維用のポリエステルの構成成分として、金属スルホネート基を有する化合物を共重合させることは、好適な態様である。

ポリエチレンテレフタレート繊維は染色性が不十分であり、しかも使用できる染料が分散染料に限られているため、深色性、鮮明性に欠けるなどの欠点を有していた。染色性を改良する方法としてポリエチレンテレフタレート主鎖中に金属スルホネート基含有イソフタル酸化合物を共重合する方法が塩基性染料の染色性を向上させるための方法としてよく用いられている。しかし、従来の金属スルホネート基含有ポリエステルはポリマー中にモノマーである金属スルホネート基含

有イソフタル酸化合物に起因する不溶性の異物を生じやすく、特に熔融紡糸時におけるノズル背圧上昇が激しいため、製糸性が著しく低下する欠点を有していた。

本発明によれば、上記の構成により、金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に特有の問題である不溶性の異物もほぼ抑制され、熔融紡糸時におけるノズル背圧上昇も抑制された、製糸性が良好であり、染色性がよく、しかも使用可能な染料が広範なポリエステル繊維が得られる。

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定はしないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、又はそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸又はそのエステル形成性誘導体が好ましい。

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルを構成する酸成分に対して、0.3～10.0mol %が好ましく、より好ましくは0.80～5.0mol %である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート基含有化合物を2.0mol%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。このほかにもポリエステルに対して可塑剂的に働くことのできる化合物であればすべて易染化モノマーとして機能することができる。これらの易染化モノマーは得られる改質ポリエステルに対して0.5～7.0重量%であることが好ましい。

本発明の金属スルホネート基含有ポリエステル繊維は従来公知の金属スルホネート基含有ポリエステル繊維と同様にアルカリ減量加工を施すことも可能である

本発明は当然芯鞘構造や背腹構造の複合繊維に適用可能である。この場合、かかる改質ポリエステルを芯鞘成分あるいは背腹成分の一成分として配合させた繊維とすることができる。

本発明のポリエステル繊維においては、リン化合物を含有させることが好ましい。リン化合物を含有させることにより、繊維に難燃性が付与される。

ポリエステル繊維に難燃性を付与する手法としてポリマー製造時に難燃剤を共重合又はブレンドする方法、製造時に難燃剤を練り込む方法、後加工して繊維の表面に難燃剤を付与させる手法がある。このうち、後加工により難燃性を付与する手法は風合いが粗雑になったり、洗濯、摩擦により難燃剤が脱落して性能が低下したりする欠点がある。また難燃剤を練り込む方法では、成形物の製造工程において難燃剤のしみだしが起こり、トラブルの原因となる。それに対してポリマー製造時に難燃剤を共重合させる方法は上述したような欠点を克服できるため、もっとも工業的価値の高い手法である。

しかし難燃剤としてリン化合物を共重合した難燃性ポリエステル繊維は製糸性に劣るという欠点を有している。これらの欠点は重縮合時に用いられる触媒である三酸化アンチモンに代表されるアンチモン化合物が原因となり、リン化合物が共存すると還元作用が増大されて金属アンチモンの析出が促進され、製糸性が低下する傾向がある。

本発明によれば、上記の構成により、安価で熱安定性、製糸性が良好な難燃性ポリエステル繊維を得ることができる。

本発明の難燃性ポリエステル繊維において共重合モノマーとして用いるリン化合物としては、特に限定はしないが、リン酸エステルおよびその誘導体、ホスホン酸およびその誘導体、ホスフィンおよびその誘導体があり、これらは1種又は2種以上併用してもよい。リン酸エステルおよびその誘導体としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等がある。ホスホン酸およびその誘導体としてはフェニルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸等があり、ホスフィン酸およびその誘導体としては、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)エチルホスフィン酸、(2-メトキ

シカルボニルエチル) メチルホスフィン酸、(2- β -ヒドロキシエトキシカルボニルエチル) メチルホスフィン酸メチル、(2-カルボキシエチル) フェニルホスフィン酸、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドのマレイン酸付加物やイタコン酸付加物等があげられる。なお、リン化合物はそのすべてがポリエステルに共重合されている必要はない。リン化合物の添加量は繊維全体に対して、リン原子として0.2~3.0重量%含有することが必要である。リン原子の含有量は好ましくは0.3~2.0重量%であり、より好ましくは0.30~1.0重量%である。リン化合物の添加量が少ないと難燃性が不十分となり、多すぎると製糸性が低下する。

金属スルホネート基とリン化合物とが共存したポリエステル繊維とすることも好適な態様である。その際においても、リン化合物が繊維全体に対してリン原子として0.2~3.0重量%、金属スルホネート基含有エステル形成成分をポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分に対して0.3~10mol%であることが好ましい。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、各実施例および比較例においてポリエステルの物性値 I V、T D は次のようにして測定した。

固有粘度 (I V) : p-クロロフェノール / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒 (重量比) を用いて、温度 30 °C で測定した。

熱安定性指標 (T D) : I V が 0.6 dl / g の PET 1 g をガラス試験管に入れ 130 °C で 12 時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で 300 °C、2 時間溶融したときの I V の減少率 (%)。

本発明において使用した有機化合物成分とそれを表す記号は、以下の通りである。

(A) : キナリザリン

(B) : アリザリン

(C) : エモジン

(D) : 1, 4-ジアミノアントラキノン

(E) : 1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン

(F) : 5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン

(G) : 2, 5-ジヒドロキシベンゾキノン

(H) : アンスラロビン

(I) : 4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム

(J) : エスクレチン

(K) : モリン

(L) : エピガロカテキンガレート

(M) : メチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物)

(N) : メチレン架橋直線状 p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物)

- (O) : カリックス [8] アレーン
(P) : p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン
(Q) : 2, 2'-ビスフェノール
(R) : 2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル
(S) : 2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)
(T) : 1, 1'-ビ-2-ナフトール
(U) : アシッドブルー 25
(V) : 2-アミノナフトキノン
(W) : 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン
(X) : エピカテキン
(Y) : 2-アミノビフェニル
(Z) : 1, 8-ジアミノナフタレン
(AA) : 2-アミノクロモン
(BB) : 7-アミノ-4-メチルクマリン
(CC) : アントラルフィン

[実施例 1]

(実施例 1-1)

ビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート 89.00 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を 0.23 容量部加え、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値 (IV) を表 1-1 に示した。

(実施例 1-2 ~ 1-18)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 1-1 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-1 に示した。使用した有機化合物成分は、(A) キナリザリン、(B) アリザリン、(C) エモジン、(D) 1, 4-ジアミノアントラキノン、(E) 1, 8-ジアミノ

−4, 5−ジヒドロキシアントラキノン、(F) 5, 8−ジヒドロキシ−1, 4−ナフトキノ、(G) 2, 5−ジヒドロキシベンゾキノ、(H) アンスラロビン、(I) 4, 5−ジヒドロキシナフタレン−2, 7−ジスルホン酸二ナトリウム、(J) エスクレチン、(K) モリン、(L) エピガロカテキンガレート、(M) メチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物)、(N) メチレン架橋直線状 *p*-*tert*-ブチルフェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物)、(O) カリックス [8] アレーン、(P) *p*-*tert*-ブチルカリックス [8] アレーン、(Q) 2, 2′-ビスフェノール、(R) 2, 2′-ジヒドロキシジフェニルエーテルであり、表中には記号にて示した。

(比較例 1−1)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1−1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値 (I V) を表 1−1 に示した。

(比較例 1−2)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 1−1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1−1 に示した。

(実施例 1−19)

ビス (2−ヒドロキシエチル) テレフタレート 890.0 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸ナトリウムのエチレングリコール溶液を 0.29 容量部加え、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol % 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 1−2 に示す。

(実施例 1−20 ~ 1−36)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 1−19 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1−2 に示した。

(比較例 1−3)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1-19 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-2 に示す。

(実施例 1-37)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸カリウムのエチレングリコール溶液を 0.34 容量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 1-3 に示した。

(実施例 1-38~1-54)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 1-37 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-3 に示した。

(比較例 1-4)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1-37 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-3 に示した。

(実施例 1-55)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 10 g/L 濃度の酢酸ベリリウムのエチレングリコール溶液を 0.36 容量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値(IV)を表 1-4 に示した。

(実施例 1-56~1-72)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 1-55 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-4 に示した。使用した有機化合物成分は、実施例 1-2~1-18 に使用したものと同一である。

(比較例 1-5)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1-55 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-4 に示す。

(実施例 73)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 10 g/L 濃度の酢酸マグネシウムのエチレングリコール溶液を 0.19 容量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 1-5 に示した。

(実施例 1-74 ~ 1-90)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 1-73 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-5 に示した。

(比較例 1-6)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1-73 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 1-5 に示した。

(実施例 1-91)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を 0.23 容量部(酢酸リチウムの Li 原子にて 0.05 mol% に相当)を加え、次いでキナリザリンをポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 275°C、0.1 Torr で重縮合反応を行った。PET の IV が 0.5 dl/g に到達するまでに要した重合時間を表 1-6 (1) に示す。また、上記方法で IV が 0.6 dl/g の PET を重合し熱安定性指標(TD)を求めた。溶融試験後の IV ならびに TD の値を表 1-6 (1) に示す。

(実施例 1-92~1-118、および比較例 1-7~1-9)

触媒を変えた事以外は実施例 1-91と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびPETのIVが0.5 dl/gに到達するまでに要した重合時間、熔融試験後のIVならびにTDの値を表 1-6 (1)、(2)、1-8に示す。ただし、添加量はPET中の酸成分に対する値である。金属触媒の添加量はいずれも金属原子としての添加量である。

(比較例 1-10、比較例 1-24)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1-91と同様にしてPETを重合しようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5 dl/gに達していなかったので重合を断念した。酢酸リチウムの添加量を0.3 mol %に増量したが、結果は同じであった。

(比較例 1-11、比較例 1-25)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 91と同様にしてPETを重合しようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5 dl/gに達していなかったので重合を断念した。キナリザリンの添加量を0.2 mol %に増量したが、結果は同じであった。

(実施例 1-119~1-134)

触媒を変えた事以外は実施例 1-91と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびPETのIVが0.5 dl/gに到達するまでに要した重合時間、熔融試験後のIVならびにTDの値を表 1-7 (1)、(2)に示す。ただし、添加量はPET中の酸成分に対する値である。金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。

(比較例 1-12)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 100と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重合しようとした。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.3 dl/gに到達するまでに要した重合時間を表 1-8に示す。

(比較例 1-13)

酢酸ナトリウムを加えなかったこと以外は実施例 100と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重合しようとした。ポリエチレンテレフタレートのIVが

0.3 dl/g に到達するまでに要した重合時間を表 1-8 に示す。

(比較例 1-14 ~ 1-23)

触媒やその添加量を変えた事以外は実施例 1-91 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねようとした。用いた触媒組成およびポリエチレンテレフタレートの IV が 0.3 dl/g に到達するまでに要した重合時間を表 1-8 に示す。ただし、添加量は PET 中の酸成分に対する値である。金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。

(比較例 26)

触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例 1-91 と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量は PET 中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05 mol % とした。PET の IV が 0.5 dl/g に到達するまでに要した重合時間、熔融試験後の IV ならびに TD の値を表 8 に示す。

[実施例 2]

(実施例 2-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8.900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液を 0.71 容量部加え、次いで 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol % 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 2-1 に示す。

(実施例 2-2 ~ 2-19)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 2-1 と全く同様にしてポリエステルを重ねた。得られたポリマーの物性値を表 2-1 に示す。

(比較例 2-1)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)を加えなかったこと以外は実施例 2-1 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られ

たポリマーの物性値を表 2-1 に示す。

(比較例 2-2)

酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 2-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 2-1 に示す。

(実施例 2-20)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 890.0 重量部に対し 5 g/L 濃度のガリウムアセチルアセトネートのエチレングリコール溶液を 1.28 容量部加え、次いで 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol % 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 27.5°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 2-2 に示す。

(実施例 2-21~2-38)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S) を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 2-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 2-2 に示す。

(比較例 2-3)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S) を加えなかったこと以外は実施例 2-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 2-2 に示す。

(実施例 2-39)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 890.0 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸ビスマスのエチレングリコール溶液を 1.35 容量部加え、次いで 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol % 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 27.5°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 2-3 に示す。

(実施例 2-40~2-57)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 2-39 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 2-3 に示す。

使用した有機化合物成分は、2, 2'-ビスフェノール (Q)、メチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (M)、メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (N)、カリックス [8] アレーン (O)、p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (P)、エスクレチン (J)、モリン (K)、エビガロカテキンガレート (L)、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (I)、1, 1'-ビ-2-ナフトール (T)、アンスラロビン (H)、2, 5-ジヒドロキシベンゾキノン (G)、5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン (F)、キナリザリン (A)、アリザリン (B)、エモジン (C)、1, 4-ジアミノアントラキノン (D)、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン (E) である。

(比較例 2-4)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実施例 2-39 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 2-3 に示す。

[実施例 3]

(実施例 3-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸クロムのエチレングリコール溶液を 0.60 容量部加え、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 3-1 に示す。

(実施例 3-2~3-19)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 3-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 3-1 に示す。

使用した有機化合物成分は、アリザリン (B)、エモジン (C)、1, 4-ジアミノアントラキノン (D)、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン (E)、アシッドブルー 25 (U)、2-アミノナフトキノ (V)、アンスラロビン (H)、1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (W)、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (I)、エスクレチン (J)、モリン (K)、エピカテキン (X)、メチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (M)、メチレン架橋直線状 p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (N)、カリックス [8] アレーン (O)、p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (P)、2-アミノビフェニル (Y)、2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) (S) である。

(比較例 3-1)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 3-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 3-1 に示す。

(比較例 3-2)

酢酸クロムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 3-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 3-1 に示す。

(実施例 3-20)

ビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸ニッケルのエチレングリコール溶液を 0.62 容量部加え、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol % 加えて、常圧にて 245 °C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275 °C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 3-2 に示す。

(実施例 3-21 ~ 3-38)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 3-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 3-2 に示す。使用した有機化合物成分は、実施例 3-2 ~ 3-19 と同じである。

(比較例 3-3)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 3-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 3-2 に示す。

[実施例 4]

(実施例 4-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の塩化イットリウムのエチレングリコール溶液を 0.68 容量部加え、次いで 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール) (S) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 4-1 に示す。

(実施例 4-2 ~ 4-19)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 4-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 4-1 に示す。

使用した有機化合物成分は、2, 2'-ビスフェノール (Q)、メチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (M)、メチレン架橋直線状 p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (N)、カリックス [8] アレーン (O)、p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (P)、エスクレチン (J)、モリン (K)、エピカテキン (X)、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (I)、1, 1'-ビ-2-ナフトール (T)、アンスラロビン (H)、5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン (F)、キナリザリン (A)、アリザリン (B)、エモジン (C)、1, 4-ジアミノアントラキノン (D)、1, 8-ジ

アミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン (E)、アシッドブルー25 (U) である。

(比較例4-1)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実施例4-1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表4-1に示す。

(比較例4-2)

塩化イットリウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例4-1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表4-1に示す。

(実施例4-20~4-38)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し50 g/L濃度のn-ブトキシジルコニウムのn-ブタノール溶液を0.13容量部加え、次いで2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール) (S) をポリエステル中の酸成分に対して0.1 mol %加えて、常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表4-2に示す。

(実施例4-21~4-38)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例4-20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表4-2に示す。使用した有機化合物成分は、実施例4-2~4-19に使用した化合物と同じである。

(比較例4-3)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実施例4-20と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表4-2に示す。

(実施例4-39)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し5 g/L

濃度の塩化ハフニウムのエチレングリコール溶液を1.12容量部加え、次いで2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表4-3に示す。

(実施例4-40~4-57)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例4-39と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表4-3に示す。使用した有機化合物成分は、実施例4-2~4-19に使用した化合物と同じである。

(比較例4-4)

2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実施例4-39と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表4-3に示す。

[実施例5]

(実施例5-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し5g/L濃度のルテニウムアセチルアセトネートのエチレングリコール溶液を1.39容量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表5-1に示す。

(実施例5-2~5-18)

キナリザリン(A)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例5-1と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表5-1に示す。使用した有機化合物成分は、アリザリン(B)、エモジン(C)、1,

4-ジアミノアントラキノン (D)、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン (E)、2-アミノナフトキノン (V)、アンスラロビン (H)、1, 1'-ビ-2-ナフトール (T)、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (I)、エスクレチン (J)、モリン (K)、エピガロカテキンガレート (L)、メチレン架橋直線状フェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (M)、メチレン架橋直線状 p-tert-ブチルフェノール化合物 (1 から 100 量体までの混合物) (N)、カリックス [8] アレーン (O)、p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (P)、2-アミノビフェニル (Y)、2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) (S) に変えたこと以外は実施例 5-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 5-1 に示す。

(比較例 5-1)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 5-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 5-1 に示す。

(比較例 5-2)

ルテニウムアセチルアセトネートのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 5-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 5-1 に示す。

(実施例 5-19)

ビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸パラジウムのエチレングリコール溶液を 0.79 容量部加え、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol % 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 5-2 に示す。

(実施例 5-20 ~ 5-36)

キナリザリン (A) を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 5-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 5-2 に示す。使用した有機化合物成分は、実施例 5-2 ~ 5-18 に使用したもの

と同じである。

(比較例 5-3)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 5-19 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 5-2 に示す。

[実施例 6]

(実施例 6-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸銅のエチレングリコール溶液を 0.64 容量部加え、次いで 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 6-1 に示す。

(実施例 6-2 ~ 6-19)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S) を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 6-1 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 6-1 に示す。使用した有機化合物成分は、2-アミノビフェニル(Y)、メチレン架橋直線状フェノール化合物(1 から 100 量体までの混合物)(M)、メチレン架橋直線状 p-tert-ブチルフェノール化合物(1 から 100 量体までの混合物)(N)、カリックス[8]アレーン(O)、p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン(P)、エスグレチン(J)、モリン(K)、エピガロカテキンガレート(L)、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム(I)、1, 1'-ビ-2-ナフトール(T)、アンスラロビン(H)、2, 5-ジヒドロキシベンゾキノン(G)、5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン(F)、キナリザリン(A)、アリザリン(B)、エモジン(C)、1, 4-ジアミノアントラキノン(D)、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン(E) である。得られたポリマーの物性値を表 6-1 に示す。

(比較例 6-1)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)を加えなかったこと以外は実施例 6-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 6-1 に示す。

(比較例 6-2)

酢酸銅のエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 6-1 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 6-1 に示す。

(実施例 6-20)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し 5 g/L 濃度の酢酸銀のエチレングリコール溶液を 0.58 容量部加え、次いで 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 mol% 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに同温同圧で 180 分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 6-2 に示す。

(実施例 6-21~6-38)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)を他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例 6-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 6-2 に示す。使用した有機化合物成分は、実施例 6-2~6-19 に使用した化合物と同一である。

(比較例 6-3)

2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)を加えなかったこと以外は実施例 6-20 と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表 6-2 に示す。

[実施例 7]

(実施例 7-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し酢酸ラン

タンを5.5重量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表7-1に示す。

(実施例7-2~7-18)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例7-1と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表7-1に示す。使用した有機化合物成分は、アリザリン(B)、エモジン(C)、1,4-ジアミノアントラキノン(D)、1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン(E)、アシッドブルー25(U)、5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(F)、アンスラロビン(H)、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム(I)、1,1'-ビ-2-ナフトール(T)、エスケレチン(J)、モリン(K)、エビガロカテキンガラート(L)、メチレン架橋直線状フェノール化合物(1から100量体までの混合物)(M)、メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(1から100量体までの混合物)(N)、カリックス[8]アレーン(O)、p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン(P)、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)(S)である。

(比較例7-1)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例7-1と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表7-1に示す。

(比較例7-2)

酢酸ランタンを加えなかったこと以外は実施例7-1と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表7-1に示す。

(実施例7-19)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し酢酸セリウムを5.6重量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで

50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表7-2に示す。

(実施例7-20～7-36)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例7-19と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-2に示す。使用した有機化合物成分は、実施例7-2～7-18に使用した化合物と同じである。

(比較例7-3)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例7-19と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-2に示す。

(実施例7-37)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し酢酸サマリウムを5.7重量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表7-3に示す。

(実施例7-38～7-54)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例7-37と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-3に示す。使用した有機化合物成分は、実施例7-2～7-18に使用した化合物と同じである。

(比較例7-4)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例7-37と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-3に示す。

(実施例7-55)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し酢酸ユウロビウムを5.8重量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸

成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表7-4に示す。

(実施例7-56~7-72)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例7-55と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-4に示す。使用した有機化合物成分は、実施例7-2~7-18に使用した化合物と同じである。

(比較例7-5)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例55と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-4に示す。

(実施例7-73)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート890.0重量部に対し酢酸ガドリニウムを5.9重量部加え、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに同温同圧で180分間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表7-5に示す。

(実施例7-74~7-90)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例7-73と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-5に示す。使用した有機化合物成分は、実施例7-2~7-18に使用した化合物と同じである。

(比較例7-6)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例7-73と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表7-5に示す。

[実施例8]

(実施例 8-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対して濃度が 5 g/L の酢酸亜鉛 (II) 2 水和物のエチレングリコール溶液を 0.15 容量部添加し、次いでキナリザリン (A) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 モル% 加え、常圧下に 245°C にて 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して 0.1 Torr (mmHg) とし、275°C、0.1 Torr にて 180 分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

(実施例 8-2 ~ 8-18)

キナリザリンに代えて他の有機化合物成分を使用した以外は実施例 8-1 と全く同様にしてポリエステルを得た。使用した有機化合物成分は、アリザリン (B)、1,4-ジアミノアントラキノン (D)、1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン (E)、アシッドブルー 25 (U)、5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン (F)、アンスラロビン (H)、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム (I)、1,8-ジアミノナフタレン (Z)、1,1'-ビ-2-ナフトール (T)、1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン (W)、エピガロカテキンガレート (L)、モリン (K)、2-アミノクロモン (AA)、エスクレチン (J)、7-アミノ-4-メチルクマリン (BB)、p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (P)、カリックス [8] アレーン (O) である。

(比較例 8-1)

キナリザリン (A) を添加しなかったこと以外は実施例 8-1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

(比較例 8-2)

酢酸亜鉛 (II) 2 水和物のエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 8-1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

実施例 8-1 ~ 8-18 並びに比較例 8-1、8-2 にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表 8-1 にまとめて示した。

(実施例 8-19)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対して濃度が10g/Lの酢酸マンガン(II)4水和物のエチレングリコール溶液を0.18容量部添加し、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1モル%加え、常圧下に245℃にて10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して0.1 Torr (mmHg)とし、275℃、0.1 Torrにて180分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

(実施例8-20~8-36)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例8-19と全く同様にしてポリエステルの重合した。使用した有機化合物成分は、実施例8-2~8-18に使用した化合物と同じである。

(比較例8-3)

キナリザリン(A)を添加しなかったこと以外は実施例8-19と全く同様にしてポリエステルを得た。

実施例8-19~8-36並びに比較例8-3にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表8-2にまとめて示した。

(実施例8-37)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対して濃度が20g/Lの酢酸コバルト(II)4水和物のエチレングリコール溶液を0.08容量部添加し、次いでキナリザリン(A)をポリエステル中の酸成分に対して0.1モル%加え、常圧下に245℃にて10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して0.1 Torr (mmHg)とし、275℃、0.1 Torrにて180分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

(実施例8-38~8-54)

キナリザリンを他の有機化合物成分に変えたこと以外は実施例8-19と全く同様にしてポリエステルの重合した。使用した有機化合物成分は、実施例8-2~8-18に使用した化合物と同じである。

(比較例8-4)

キナリザリン (A) を添加しなかったこと以外は実施例 8-37 と全く同様にしてポリエステルを得た。

実施例 8-37 ~ 8-54 並びに比較例 8-4 にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表 8-3 にまとめて示した。

[実施例 9]

(実施例 9-1)

ビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート 8900 重量部に対して濃度が 5 g/L の酢酸インジウムのエチレングリコール溶液を 0.46 容量部添加し、次いで 1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (W) をポリエステル中の酸成分に対して 0.1 モル% 加え、常圧下に 245°C にて 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系を徐々に減圧して 0.1 Torr (mmHg) とし、275°C、0.1 Torr にて 180 分間重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。

(実施例 9-2 ~ 9-18)

1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミンに代えて、それぞれ 1, 1'-ビ-2-ナフトール (T)、7-アミノ-4-メチルクマリン (BB)、モリン (K)、2-アミノクロモン (AA)、エピガロカテキンガレート (L)、エピカテキン (X)、カリックス [8] アレーン (O)、p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン (P)、アリザリン (B)、アントラルフィン (CC)、エモジン (C)、1, 4-ジアミノアントラキノン (D)、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジヒドロキシアントラキノン (E)、5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン (F)、アンスラロビン (H)、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸二ナトリウム (I)、1, 8-ジアミノナフタレン (Z) を使用した点以外実施例 1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

(比較例 9-1)

1, 1'-ビナフチル-2, 2'-ジアミン (W) を添加しなかったこと以外は実施例 9-1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

(比較例 9-2)

酢酸インジウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 9-1 と全く同様にしてポリエステルを得た。

実施例 9-1 ~ 9-18 並びに比較例 9-1、9-2 にて得られたポリエステルの固有粘度の測定結果を表 9-1 にまとめて示した。

[実施例 10]

(実施例 10-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し、触媒として酢酸ナトリウム 1.4 重量部とキナリザリンをポリエステル中の酸成分に対して 0.05 mol % 加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 1 Torr 以下としてさらに同温同圧で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 10 に示す。

(実施例 10-2 ~ 10-8 および比較例 10-1 ~ 10-11)

触媒を変更したこと以外は実施例 10-1 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 10-1、10-2 に示す。

(比較例 10-12)

触媒を加えなかったこと以外は実施例 10-1 と全く同様にしてポリエステルの重合した。得られたポリマーの物性値を表 10-2 に示す。

(比較例 10-13 (参考例))

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 8900 重量部に対し、三酸化アンチモンの 5 g/L エチレングリコール溶液を、ポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05 mol % となるように加えて、常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 1 mmHg 以下としてさらに同温同圧で 3 時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 10-2 に示す。

[実施例 11]

(実施例 11-1)

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 70 重量部に対しエステル交換反応触媒として酢酸マンガン四水和物を 0.1 重量部加え、常圧にて 150℃で撹拌を開始し、温度を 210℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。180分後、トリメチルリン酸を 0.07 重量部加えエステル交換反応を終了した。次いで、実施例 1-92 において使用したのと同じ組成の重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 220℃で 10 分間撹拌した後、40 分を要して温度を 220℃から 250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 250℃、0.1 Torr で 40 分間重縮合反応を行った。得られたポリブチレンテレフタレートの物性値を表 1.1 に示す。

(実施例 11-2 ~ 11-26、および比較例 11-1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例 11-1 と同様の操作を行ってポリブチレンテレフタレートを作製した。用いた触媒組成、ポリブチレンテレフタレートを重合するのに要した重縮合時間および得られたポリブチレンテレフタレートの物性値を表 1.1 に示す。

(実施例 11-27)

テレフタル酸 100 重量部、1, 4-ブタンジオール 95 重量部を反応缶に仕込み、実施例 11-1 と全く同じ重縮合触媒を加えて、常圧下 210℃にて撹拌し副生する水およびテトラヒドロフランを留去しながら、150 分間エステル化反応を行った。次いで、40 分を要して温度を 210℃から 250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 250℃、0.1 Torr で 50 分間重縮合反応を行った。得られたポリブチレンテレフタレートの還元粘度は 0.93 dl/g であった。

(比較例 11-2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例 11-1 と同様にしてポリブチレンテレフタレートを重合した。重縮合時間と得られたポリブチレンテレフタレートの物性値を表 1.1 に示す。

(比較例 11-3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 11

－ 1と同様にしてポリブチレンテレフタレートを重ねた。重縮合時間と得られたポリブチレンテレフタレートの物性値を表 1 1 に示す。

[実施例 1 2]

(実施例 1 2－1)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 1 0 0 重量部、エチレングリコール 5 6 重量部に対しエステル交換反応触媒として酢酸マンガン四水和物を 0. 0 3 0 重量部加え、常圧にて 1 5 0 °C で攪拌を開始し、温度を 2 2 0 °C まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。1 2 0 分後、トリメチルリン酸を 0. 0 2 1 重量部加えエステル交換反応を終了した。次いで、実施例 1－9 2 において使用したのと同じ組成の重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 2 3 5 °C で 1 0 分間攪拌した後、5 0 分を要して温度を 2 3 5 °C から 2 8 5 °C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0. 1 T o r r としてさらに 2 8 5 °C、0. 1 T o r r で 4 0 分間重縮合反応を行った。得られたポリエチレンナフタレートの物性値を表 1 2 に示す。

(実施例 1 2－2～2 6、および比較例 1 2－1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例 1 と同様の操作を行った。用いた触媒組成、ポリエチレンナフタレートを重合するのに要した重縮合時間および得られたポリエチレンナフタレートの物性値を表 1 2 に示す。

(実施例 1 2－2 7)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸 1 0 0 重量部、エチレングリコール 6 3 重量部を反応缶に仕込み、2. 5 k g c m⁻² の加圧下 2 5 0 °C にて攪拌しながら副生する水を留去した。2 4 0 分後、水の副生が実質的に停止した時点で放圧した。次いで、実施例 1 2－1 と全く同じ重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 2 3 5 °C で 1 0 分間攪拌した後、5 0 分を要して温度を 2 3 5 °C から 2 8 5 °C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0. 1 T o r r としてさらに 2 8 5 °C、0. 1 T o r r で 3 7 分間重縮合反応を行った。得られたポリエチレンナフタレートの I V は 0. 6 3 d l / g であった。

(比較例 1 2－2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例 12-1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねしようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で IV が 0.5 dl/g に達していなかったので重合を断念した。また、実施例 12-1 と同様にしてポリエチレンナフタレートを重合した。重縮合時間と得られたポリエチレンナフタレートの物性値を表 12 に示す。

(比較例 12-3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 12-1 と同様にしてポリエチレンナフタレートを重合した。重縮合時間と得られたポリエチレンナフタレートの物性値を表 12 に示す。

[実施例 13]

(実施例 13-1)

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、1,3-プロパンジオール 78 重量部に対しエステル交換反応触媒として酢酸マンガンの四水和物を 0.038 重量部加え、常圧にて 180°C で撹拌を開始し、温度を 230°C まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。150 分後、トリメチルリン酸を 0.027 重量部加えエステル交換反応を終了した。次いで、実施例 1-92 において使用したのと同じ組成の重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 230°C で 10 分間撹拌した後、45 分を要して温度を 230°C から 260°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 260°C 、 0.1 Torr で 80 分間重縮合反応を行った。得られたポリプロピレンテレフタレートの物性値を表 13 に示す。

(実施例 13-2 ~ 26、および比較例 13-1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例 13-1 と同様の操作を行った。用いた触媒組成、ポリプロピレンテレフタレートを重合するのに要した重縮合時間および得られたポリプロピレンテレフタレートの物性値を表 13 に示す。

(実施例 13-27)

テレフタル酸 100 重量部、1,3-プロパンジオール 92 重量部を反応缶に仕込み、 2.0 kg/cm^2 の加圧下 230°C にて撹拌しながら副生する水を留

去した。210分後、水の副生が実質的に停止した時点で放圧した。次いで、実施例1と全く同じ重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて230℃で10分間攪拌した後、45分を要して温度を230℃から260℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに260℃、0.1 Torrで75分間重縮合反応を行った。得られたポリプロピレンテレフタレートのIVは0.83 dl/gであった。

(比較例13-2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例13-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重合しようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5 dl/gに達していなかったので重合を断念した。また、実施例13-1と同様にしてポリプロピレンテレフタレートを重合した。重縮合時間と得られたポリプロピレンテレフタレートの物性値を表13に示す。

(比較例13-3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例13-1と同様にしてポリプロピレンテレフタレートを重合した。重縮合時間と得られたポリプロピレンテレフタレートの物性値を表13に示す。

[実施例14]

(実施例14-1)

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール54重量部、1,4-シクロヘキサジメタノール23重量部に対しエステル交換反応触媒として酢酸マンガン四水和物を0.038重量部加え、常圧にて190℃で攪拌を開始し、温度を220℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。120分後、トリメチルリン酸を0.026重量部加えエステル交換反応を終了した。次いで、実施例1-92において使用したのと同じ組成の重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて240℃で15分間攪拌した後、75分を要して温度を240℃から275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに275℃、0.1 Torrで70分間重縮合反応を行った。得られたシクロヘキサジメタノールのコポリエステルの物性値を表14に示す。

(実施例 14-2 ~ 14-26、および比較例 14-1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例 14-1 と同様の操作を行った。用いた触媒組成、シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合するのに要した重縮合時間および得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 14 に示す。

(実施例 14-27)

テレフタル酸 100 重量部、エチレングリコール 52 重量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール 32 重量部を反応缶に仕込み、 2.5 kg/cm^2 の加圧下 240°C にて攪拌しながら副生する水を留去した。105 分後、水の副生が実質的に停止した時点で放圧した。次いで、実施例 14-1 と全く同じ重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 240°C で 15 分間攪拌した後、75 分を要して温度を 240°C から 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 275°C 、0.1 Torr で 65 分間重縮合反応を行った。得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの還元粘度は 0.77 dl/g であった。

(比較例 14-2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例 14-1 と同様にしてシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合した。重縮合時間と得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 14 に示す。

(比較例 3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 14-1 と同様にしてシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合した。重縮合時間と得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 14 に示す。

[実施例 15] (フィルム用途としての実施例)

フィルム中に発生する異物の評価方法として以下に記載の方法により異物を評価した。

フィルム中の異物量：フィルムをカバーガラスに挟んで溶融し、光学顕微鏡に

より暗視野下、200倍で観察し、 10 cm^2 あたりの輝点数を評価した。異物が40個未満の場合は特に問題はないが、異物が60個以上の場合は実用上問題がある。

(実施例15-1)

実施例1-92に使用した触媒を使用し、実施例1に記載の方法と同じ方法により、PETの重合を行い、ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法によりチップ化した。このポリマーを乾燥後、1軸押出機で熔融し、押出機出口のダイから冷却したキャストリングドラム上に押し出して未延伸フィルムとした。次いでこの未延伸フィルムを 90°C で3.3倍に縦延伸し、続いて 110°C で3.6倍に横延伸し、 190°C で熱処理してポリエステルフィルムを得た。このフィルムには、異物、フィルム表面の欠点ともにほとんど認められなかった。このポリマーのフィルム中の異物量の測定結果を表15に示す。

(実施例15-2～15-26及び比較例15-1～15-3)

触媒を変更したこと以外は実施例15-1と同様にしてPETを重合した。得られたPETのフィルム中の異物量を測定し、使用した触媒組成と共に表15に示した。比較例15-1は重合速度が遅く、実用的ではない。比較例15-2、15-3については満足な重合体を得られず、異物量は測定しなかった。

(比較例15-4)

触媒として三酸化アンチモンを使用したこと以外は実施例15-1と同様にしてPETを重合した。三酸化アンチモンの添加量はPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%とした(比較例1-26相当触媒)。得られたPETのフィルム中の異物量を測定し、使用した触媒組成と共に表15に示した。比較例15-4のサンプルは重合速度は実用的であったが、ポリマー中の異物量は特に多かった。

[実施例16] 中空成形品

中空成形品としての主な特性値の測定法を以下に説明する。

(ジエチレングリコール含量(以下[DEG含量]という))

ポリエステルをメタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDE

G量を定量し、全グリコール成分に対する割合（モル％）で表した。

（アセトアルデヒド含量（以下〔AA含量〕という）

樹脂ベレット試料／蒸留水＝1 g／2 mLを窒素置換したガラスアンプルに入れて上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定しアセトアルデヒド濃度をppmで表示した。

（ポリエステルの環状3量体含量）

樹脂ベレット試料をヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム混合液に溶解し、さらにクロロホルムを加え希釈する。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルホルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法によりポリエステルの環状3量体を定量した。

（ヘーズ（霞度）（％））

下記の成形体の胴部から切り取った切片について、日本電色（株）製ヘーズメータを用いて測定する。

（成形体の成形）

乾燥したポリエステルを名機製作所製M-100射出成形機により、シリンダー温度290℃において、10℃に冷却した段付平板金型で成形し、段付成形体を得る。この段付成形体は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角の成形板を階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。5mm厚みの成形板をヘーズ（霞度）（％）測定に切り出して使用する。

（実施例16-1）

ポリエステル重合触媒として、実施例1-92にて使用した触媒を使用し実施例1においてPETを重合したのと同じ方法で重合を行い、PET樹脂のIVが0.60になったところでチップ状に取り出し、引き続き窒素雰囲気下で約205℃で固相重合を行った。得られたPETのIVは0.75、〔DEG含量〕は2.6mol％、〔AA含量〕は3.3ppm、環状3量体含量は0.30重量％であった。得られたPETを前記の方法により成型した5mm厚みの成形板の

ヘーズは4.7%と良好であった。

(実施例16-2~16-26、および比較例16-1~16-3)

触媒を変えた事以外は実施例16-1と同様の操作を行った。用いた触媒組成および固相重合後、得られた成形板のヘーズを同じく表16に示す。比較例16-1~16-3は重合時間が長くなる欠点を有する。なお、得られたPETの[DEG含量]はいずれも1.7~3.5mol%、[AA含量]は5ppm以下、環状3量体含量は0.31重量%以下であった。

(比較例16-4)

触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例16-1と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量はPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%とした(比較例1-26相当触媒)。固相重合後、得られた成形板のヘーズを同じく表16に示す。得られたポリマーは熱安定性には優れているが、透明性が特に悪かった。なお、得られたPETの[DEG含量]は2.5mol%、[AA含量]は5ppm、環状3量体含量は0.31重量%であった。

[実施例17] (産業資材用繊維用途としての実施例)

産業資材用繊維に使用するポリエステルに含まれる異物量の測定方法は以下の通りである。

異物量：ポリエステルの0.1mmの2軸延伸フィルムに製膜し、異物量を目視で観察し、1g当りの個数にて表した。

(実施例17-1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに対し、重縮合触媒として5g/L濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.3mol%とアリザリンを酸成分に対して0.2mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。この触媒組成は、実施例1-92と同一である。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法

に従ってチップ化し、さらに230℃、0.01 Torrの真空下で固相重合を実施し、IVが1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310℃で紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず、製糸性も良好であった。異物は0個/gであった。

(実施例17-2～17-26、および比較例17-1)

触媒を変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法に従ってチップ化し、さらに230℃、0.01 Torrの真空下で固相重合を実施し、IVが1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310℃で紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず、製糸性も良好であった。確認された異物の数を表17に示す。比較例17-1は重合時間が長くなる欠点を有する。

(比較例17-2および17-3)

触媒を変えた事以外は実施例17-1と同様の操作を行った。結果を表5に示すが、180分以上重合を行っても、IVが0.5に達しなかった。

(比較例17-4)

触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例17-1と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量はPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%とした(比較例1-26相当触媒)。ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法に従ってチップ化し、さらに230℃、0.01 Torrの真空下で固相重合を実施し、IVが1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310℃で紡糸したところ口金汚れがかなり見られ、製糸性は悪かった。またレジン黒ずんでおり、異物もかなり多く見られた。

[実施例18] (繊維用途としての実施例)

(実施例18-1)

ステンレス製オートクレーブにテレフタル酸1700部、エチレングリコール1160部を仕込みトリエチルアミン4.0部を加えて230℃ゲージ圧2.5 kg/cm²で生成する水を除去しながら2時間エステル化反応を行った。続いて重縮合触媒として5 g/L濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸

成分に対してリチウム原子として0.3mol%とアリザリンを酸成分に対して0.2mol%加えて、1時間で系の温度を275℃まで昇温してこの間に系の圧力を徐々に減じて0.1 Torrとした。この条件下で重縮合反応を行った。使用した触媒組成は、実施例1-92と同じである。

ポリマーを常法に従ってチップ化し、これを紡糸温度290℃で常法に従い紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず製糸性は良好であった。重合に要した時間と得られたポリエステルのIVを表18に示す。

(実施例18-2～18-26、および比較例18-1)

実施例18-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねた。重縮合時間およびIVを表18に示す。使用した触媒組成も併せて示した。いずれのポリエステルも製糸性は良好であった。

(比較例18-2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例18-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5dl/gに達していなかったため重合を断念した。また、実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねたが、表18に示す通り重合はできなかった。

(比較例18-3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例18-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5dl/gに達していなかったため重合を断念した。また、実施例18-1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねたが、表18に示す通り重合はできなかった。

(比較例18-4)

重縮合触媒を三酸化アンチモンに変えたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエチレンテレフタレートを重ねた。三酸化アンチモンの添加量はポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%とした(比較例1-26相当触媒)。重縮合時間およびIVを表18に示す。ただし、金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。製糸性は悪く、糸切れが認めら

れた。

〔実施例 19〕 金属スルホネート基含有繊維の実施例

繊維の染色性は、以下に記載の染料吸尽率を測定することにより行った。

(染料吸尽率)

使用機器：ミニカラー染色機

使用染料：Nichiron Black KB200% (カチオン染料：日成化成(株)製)

濃度：4.0% o w f

助剤：10%酢酸(2 mL/L)

10%酢酸ソーダ(2 mL/L)

温度：130度

時間：45分

浴比：1:50

上記条件による染色の染料吸尽率により評価した。染料吸尽率の測定は分光光度計(U3210：日立製作所製)を用い、染料浴液の染色前後の吸光度の差を測定し次式により求めた。

$$\text{染料吸尽率} = ((DB - DA) \times 100) / DB$$

DA：染料浴液の染色後の最大吸光波長における吸光度

DB：染料浴液の染色前の最大吸光波長における吸光度

(実施例 19-1)

テレフタル酸1000重量部、エチレングリコール78.7重量部、22重量%酸化チタンのエチレングリコール分散液19重量部、トリエチルアミン3重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧2.5 kg/cm²に加圧して245℃で生成する水を蒸留塔より連続的に除去しながらエステル化反応を行った。反応開始後、110分経過後放圧しエステル化率が95%のオリゴマーを得た。このオリゴマーを重縮合反応器に移送し、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル21.6重量部、分子量1000のポリエチレングリコールを12.5重量部、酸化防止剤としてIrganox1330(チバガイギー社製)0.6重量部及び実施例1-92において使用したのと同じ

組成の重縮合触媒を添加し60分を要して275度まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.3 Torrとしてさらに同温同圧で重縮合反応を行った。得られたポリマーを常法に従ってチップ化し、これを紡糸温度290℃で紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず製糸性は良好であった。重合に要した時間と得られたポリエステルのIVを表2に示す。得られた50デニール24フィラメントの延伸糸の染料吸尽率は97%と良好であった。

(実施例19-2~19-26、および比較例19-1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例19-1と同様の操作を行い、金属スルホネート基含有改質ポリエステルを重合した。重縮合時間およびIVを表19に示す。ただし、金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。いずれの場合も製糸性は良好であった。またいずれも染料吸尽率は95%以上で良好であった。

(実施例19-27)

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ビスヒドロキシエチルエステルの添加量を90重量部にしたこと以外は実施例19-1の改質ポリエステルの場合と同様の操作を行った。得られたポリエステルのIVは0.40 dl/gと低いものの、100度において上記染料吸尽率を調べると90%であり、常圧可染性を有することが分かった。また製糸性も良好であった。

(比較例19-2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重合しようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5 dl/gに達していなかったので重合を断念した。また、実施例1と同様にして金属スルホネート基含有改質ポリエステルを重合したが、表19に示す通り重合はできなかった。

(比較例19-3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例1と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重合しようとした。重縮合反応を180分間行った時点でIVが0.5 dl/gに達していなかったので重合を断念した。また、実施例19-1と同様にして金属スルホネート基含有改質ポリエス

ルを重合したが、表19に示す通り重合はできなかった。

(比較例19-4)

重縮合触媒を三酸化アンチモンに変えたこと以外は実施例19-1と同様の操作を行い、金属スルホネート基含有改質ポリエステルを重合した。三酸化アンチモンの添加量はポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%とした(比較例1-26相当触媒)。重縮合時間およびIVを表19に示す。ただし、金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。染色性は96%で良好だったが、製糸性は悪く、背圧上昇及び糸切れが認められた。

[実施例20] 難燃繊維の実施例

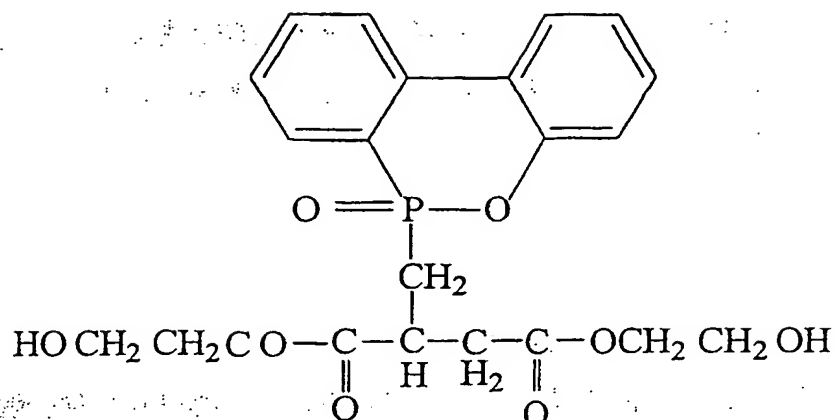
難燃ポリエステル繊維について、難燃特性の評価方法は下記の方法に従った。

難燃性：JISL-1091Dに準じて評価した。すなわち紡糸、延伸して得た50デニール24フィラメントのメリヤス編みサンプルの接炎回数を測定した。接炎回数3回以上で合格である。

(実施例20-1)

ステンレス製オートクレーブにテレフタル酸401部、下記式(式84)の構造を有するリン化合物45部、エチレングリコール300部を仕込みトリエチルアミン1.7部を加えて230℃ゲージ圧2.5 kg/cm²で生成する水を除去しながら2時間エステル化反応を行った。続いて重縮合触媒として5 g/L濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.3 mol%とアリザリンを酸成分に対して0.2 mol%加えて、1時間で系の温度を275℃まで昇温してこの間に系の圧力を徐々に減じて0.1 Torrとした。この条件下で重縮合反応を行った。ポリマーを常法に従ってチップ化し、これを紡糸温度290℃で紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず製糸性は良好であった。重合に要した時間と得られたポリエステルのIVを表20に示す。難燃性は接炎回数5回であり、合格レベルであった。

(式 8 4)



(実施例 20-2 ~ 20-26、および比較例 20-1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例 20-1 と同様の操作を行い、同様にリン化合物共重合ポリエステルを重合した。重縮合時間および I V を表 20 に示す。いずれの場合も製糸性は良好であった。また、いずれも難燃性は接炎回数 5 回で合格レベルであった。

(比較例 20-2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例 20-1 と同様にポリエチレンテレフタレート重合しようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で I V が 0.5 dl/g に達していなかったため重合を断念した。また、実施例 20-1 と同様にリン化合物共重合ポリエステルを重合したが、表 20 に示す通り重合はできなかった。

(比較例 20-3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 20-1 と同様にポリエチレンテレフタレート重合しようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で I V が 0.5 dl/g に達していなかったため重合を断念した。また、実施例 20-1 と同様にリン化合物共重合ポリエステルを重合したが、表 20 に示す通り重合はできなかった。

(比較例 20-4)

重縮合触媒を三酸化アンチモンに変えたこと以外は実施例 20-1 と同様の操作を行い、同様にリン化合物共重合ポリエステルを重合した。三酸化アンチ

モンの添加量はポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%とした（比較例1-26相当触媒）。重縮合時間およびIVを表20に示す。難燃性は接炎回数5回で合格レベルだったが、製糸性は悪く、糸切れが頻繁に認められた。

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アンチモン化合物並びにゲルマニウム化合物以外の重合触媒を使用して製造された熱安定性に優れたポリエステル、このポリエステルの製造するためのポリエステル重合触媒、及びこのポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法に関するものである。上記のポリエステルとしては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、シクロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが例示される。上記のポリエステルは、熱安定性、製糸性に優れる衣料用途、インテリア用途、詰め綿や不織布等の資材用途に最適なポリエステル繊維、産業資材用に適したポリエステル繊維、例えばタイヤコードやVベルトなどのゴム補強用途に好適な産業資材用ポリエステル繊維に使用可能である。また上記ポリエステルは、透明性に優れたボトル等の中空成形品、フィルム、シート等を使用可能である。また上記ポリエステルは、自動車部品、電気・電子部品、その他多種の用途の成型品、並びに塗料や接着剤等への幅広い使用が可能である。

〔表 1 - 1〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 1 - 1	酢酸リチウム	(A)	0.58
実施例 1 - 2		(B)	0.61
実施例 1 - 3		(C)	0.62
実施例 1 - 4		(D)	0.56
実施例 1 - 5		(E)	0.60
実施例 1 - 6		(F)	0.58
実施例 1 - 7		(G)	0.57
実施例 1 - 8		(H)	0.62
実施例 1 - 9		(I)	0.61
実施例 1 - 10		(J)	0.57
実施例 1 - 11		(K)	0.65
実施例 1 - 12		(L)	0.57
実施例 1 - 13		(M)	0.62
実施例 1 - 14		(N)	0.58
実施例 1 - 15		(O)	0.63
実施例 1 - 16		(P)	0.60
実施例 1 - 17		(Q)	0.57
実施例 1 - 18		(R)	0.57
比較例 1 - 1		—	0.31
比較例 1 - 2	—	(A)	0.25

〔表 1-2〕

	金属化合物	添加剤	I V (dl/g)
実施例 1-19	酢酸ナトリウム	(A)	0.60
実施例 1-20		(B)	0.58
実施例 1-21		(C)	0.55
実施例 1-22		(D)	0.61
実施例 1-23		(E)	0.61
実施例 1-24		(F)	0.58
実施例 1-25		(G)	0.57
実施例 1-26		(H)	0.61
実施例 1-27		(I)	0.59
実施例 1-28		(J)	0.56
実施例 1-29		(K)	0.63
実施例 1-30		(L)	0.55
実施例 1-31		(M)	0.60
実施例 1-32		(N)	0.61
実施例 1-33		(O)	0.60
実施例 1-34		(P)	0.58
実施例 1-35		(Q)	0.54
実施例 1-36		(R)	0.55
比較例 1-3		—	0.27

〔表 1 - 3〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 1 - 3 7	酢酸カリウム	(A)	0.56
実施例 1 - 3 8		(B)	0.60
実施例 1 - 3 9		(C)	0.57
実施例 1 - 4 0		(D)	0.59
実施例 1 - 4 1		(E)	0.60
実施例 1 - 4 2		(F)	0.55
実施例 1 - 4 3		(G)	0.56
実施例 1 - 4 4		(H)	0.58
実施例 1 - 4 5		(I)	0.59
実施例 1 - 4 6		(J)	0.58
実施例 1 - 4 7		(K)	0.61
実施例 1 - 4 8		(L)	0.59
実施例 1 - 4 9		(M)	0.61
実施例 1 - 5 0		(N)	0.60
実施例 1 - 5 1		(O)	0.59
実施例 1 - 5 2		(P)	0.57
実施例 1 - 5 3		(Q)	0.57
実施例 1 - 5 4		(R)	0.58
比較例 1 - 4		—	0.27

〔表 1 - 4〕

	金属化合物	添加剤	I V (dl/g)
実施例 1 - 5 5	酢酸ベリリウム	(A)	0. 6 1
実施例 1 - 5 6		(B)	0. 5 9
実施例 1 - 5 7		(C)	0. 5 6
実施例 1 - 5 8		(D)	0. 6 0
実施例 1 - 5 9		(E)	0. 6 3
実施例 1 - 6 0		(F)	0. 6 1
実施例 1 - 6 1		(G)	0. 5 8
実施例 1 - 6 2		(H)	0. 6 0
実施例 1 - 6 3		(I)	0. 6 1
実施例 1 - 6 4		(J)	0. 5 7
実施例 1 - 6 5		(K)	0. 6 1
実施例 1 - 6 6		(L)	0. 5 8
実施例 1 - 6 7		(M)	0. 6 0
実施例 1 - 6 8		(N)	0. 6 1
実施例 1 - 6 9		(O)	0. 6 1
実施例 1 - 7 0		(P)	0. 5 8
実施例 1 - 7 1		(Q)	0. 5 9
実施例 1 - 7 2		(R)	0. 6 0
比較例 1 - 5		—	0. 2 6

〔表 1-5〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 1-73	酢酸マグネシウム	(A)	0.68
実施例 1-74		(B)	0.67
実施例 1-75		(C)	0.63
実施例 1-76		(D)	0.66
実施例 1-77		(E)	0.68
実施例 1-78		(F)	0.65
実施例 1-79		(G)	0.61
実施例 1-80		(H)	0.69
実施例 1-81		(I)	0.66
実施例 1-82		(J)	0.65
実施例 1-83		(K)	0.71
実施例 1-84		(L)	0.64
実施例 1-85		(M)	0.69
実施例 1-86		(N)	0.67
実施例 1-87		(O)	0.65
実施例 1-88		(P)	0.66
実施例 1-89		(Q)	0.65
実施例 1-90		(R)	0.63
比較例 1-6		—	0.38

〔表 1 - 6 (1) 〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	重合時間 (min)	溶融試験 後の I V (dl/g)	T D (%)
実施例 1 - 9 1	酢酸リチウム キナリザリン	0. 0 5 0. 1	6 2	0. 4 9	1 8
実施例 1 - 9 2	酢酸リチウム アリザリン	0. 3 0. 2	5 5	0. 4 6	2 3
実施例 1 - 9 3	酢酸ナトリウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノ	0. 1 0. 1	6 5	0. 4 6	2 3
実施例 1 - 9 4	酢酸カリウム モリン	0. 0 5 0. 2	5 9	0. 5 0	1 7
実施例 1 - 9 5	酢酸ナトリウム エモジン	0. 5 0. 5	5 4	0. 4 6	2 3
実施例 1 - 9 6	カリウムアセチルアセトネート 1,4-ジアミノアントラキノ	0. 0 7 0. 0 1	7 5	0. 4 8	2 0
実施例 1 - 9 7	酢酸ベリリウム エビガロカデキンガレート	0. 0 8 0. 1 5	7 2	0. 4 9	1 8
実施例 1 - 9 8	酢酸マグネシウム p-tert-ブチルカルバックス [8] アレーン	0. 0 5 0. 0 5	5 1	0. 4 8	2 0
実施例 1 - 9 9	酢酸ナトリウム カリックス [8] アレーン	0. 0 5 0. 0 8	5 3	0. 4 8	2 0
実施例 1 - 1 0 0	酢酸ナトリウム キナリザリン	0. 1 0. 2	6 3	0. 4 6	2 3
実施例 1 - 1 0 1	酢酸カルシウム アリザリン	0. 0 5 0. 1	6 7	0. 4 7	2 2
実施例 1 - 1 0 2	酢酸ナトリウム アンスラロビン	0. 1 0. 2	6 6	0. 4 6	2 3
実施例 1 - 1 0 3	酢酸カリウム キナリザリン	0. 1 0. 1	6 5	0. 4 6	2 3
実施例 1 - 1 0 4	硫酸ナトリウム キナリザリン	0. 008 0. 0 5	1 0 6	0. 5 1	1 5
実施例 1 - 1 0 5	リウムアセチルアセトネート キナリザリン	0. 0 1 0. 0 8	9 8	0. 5 0	1 7
実施例 1 - 1 0 6	酢酸ストロンチウム エモジン	0. 2 0. 1	6 1	0. 4 7	2 2
実施例 1 - 1 0 7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノ	0. 1 0. 5	6 3	0. 4 7	2 2

〔表 1-6 (2) 〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	重合時間 (min)	溶融試験 後の I V (dl/g)	T D (%)
実施例 1-108	酢酸ルビジウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジクロキアントラキノ	0.05 0.2	69	0.49	18
実施例 1-109	酢酸ナトリウム 5,8-ジクロキ-1,4-ナフトキノ	0.1 0.1	83	0.47	22
実施例 1-110	酢酸マグネシウム 2,5-ジクロキベンゾキノ	0.05 0.1	115	0.46	23
実施例 1-111	酢酸リチウム カリックス [8] アレーン	0.05 0.1	50	0.50	17
実施例 1-112	ナトリウムメトキサイド アンスラロビン	0.1 0.08	64	0.47	22
実施例 1-113	酢酸リチウム 4,5-ジクロキナフタレン-2,7-ジスルホン 酸二ナトリウム	0.2 0.2	78	0.46	23
実施例 1-114	酢酸カリウム エスクレチン	0.05 0.1	93	0.48	20
実施例 1-115	塩化カリウム モリン	0.1 0.25	57	0.47	22
実施例 1-116	酢酸セシウム エピガロカテキンガラート	0.1 0.1	77	0.47	22
実施例 1-117	酢酸マグネシウム 2, 2'-ビスフェノール	0.05 0.2	109	0.46	23
実施例 1-118	酢酸マグネシウム 2,2'-ジクロキジフェニール	0.03 0.5	112	0.47	22

〔表 1-7 (1) 〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	重合時間 (min)	溶融試験 後の I V (dl/g)	T D (%)
実施例 1-119	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジクロキアントラキノ	0.03 0.1	85	0.48	20
実施例 1-120	酢酸コバルト キナリザリン	0.01 0.05	80	0.46	23
実施例 1-121	酢酸亜鉛 1,4-ジアミノアントラキノ	0.008 0.01	85	0.47	22
実施例 1-122	酢酸マンガン カリックス [8] アレーン	0.02 0.08	50	0.50	17
実施例 1-123	鉄(III) アセチルアセトネート 5,8-ジクロキ-1,4-ナフトキノ	0.02 0.05	77	0.47	22
実施例 1-124	酢酸ニッケル アンスラロビン	0.1 0.1	85	0.47	22
実施例 1-125	ルテニウムアセチルアセトネート エスクレチン	0.05 0.2	86	0.47	22
実施例 1-126	ロジウムアセチルアセトネート キナリザリン	0.05 0.1	87	0.47	22
実施例 1-127	酢酸ビスマス 4,5-ジクロキナフタレン-2,7-ジスルホン 酸二ナトリウム	0.2 0.1	74	0.46	23
実施例 1-128	酢酸パラジウム エモジン	0.5 0.5	62	0.46	23

〔表 1-7 (2) 〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	重合時間 (min)	溶融試験 後の I V (dl/g)	T D (%)
実施例 1-129	酢酸銀 アンスラロピン	0.1 0.3	79	0.46	23
実施例 1-130	テトラブトキシジルコニウム p-tert-ブチルカルバックス [8] アレーン	0.05 0.1	50	0.49	18
実施例 1-131	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07 0.15	61	0.46	23
実施例 1-132	酢酸インジウム 2,2-ジ(4-メチルフェニル)エーテル	0.05 0.4	115	0.47	22
実施例 1-133	酢酸ランタン キナリザリン	0.05 0.05	94	0.47	22
実施例 1-134	テトラエトキシシラン モリン	0.1 0.2	65	0.46	23

〔表 1-8〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	重合時間 (min)	溶融試験 後の I V (dl/g)	T D (%)
比較例 1-7	テトラブトキシチタネート	0.003	54	0.42	30
比較例 1-8	酢酸リチウム キナリザリン	0.005 0.01	166	0.52	13
比較例 1-9	酢酸マグネシウム 2, 2'-ビスフェノール	0.5 0.5	59	0.38	37
比較例 1-10	酢酸リチウム	0.05	>180	—	—
比較例 1-11	キナリザリン	0.1	>180	—	—
比較例 1-12	酢酸ナトリウム	0.1	144	—	—
比較例 1-13	キナリザリン	0.2	162	—	—
比較例 1-14	酢酸カリウム	0.05	168	—	—
比較例 1-15	酢酸ルビジウム	0.05	175	—	—
比較例 1-16	酢酸セシウム	0.1	180	—	—
比較例 1-17	酢酸ベリリウム	0.08	152	—	—
比較例 1-18	テトラエトキシシラン	0.1	163	—	—
比較例 1-19	酢酸カルシウム	0.05	147	—	—
比較例 1-20	酢酸ストロンチウム	0.2	191	—	—
比較例 1-21	ルテニウムアセチルアセトネート	0.05	159	—	—
比較例 1-22	ロジウムアセチルアセトネート	0.05	170	—	—
比較例 1-23	酢酸パラジウム	0.5	158	—	—
比較例 1-24	酢酸リチウム	0.3	>180	—	—
比較例 1-25	アリザリン	0.2	>180	—	—
比較例 1-26	三酸化アンチモン	0.05	66	0.46	23

(注 1) 比較例 1-7~1-11、1-24~1-26 は、IV=0.5 となるまでに要した時間。

(注 2) 比較例 1-12~1-23 は、IV=0.3 となるまでに要した時間。

〔表 2-1〕

	金属化合物	添加剤	I V (dl/g)
実施例 2-1	酢酸アルミニウム	(S)	0.60
実施例 2-2		(Q)	0.55
実施例 2-3		(M)	0.58
実施例 2-4		(N)	0.59
実施例 2-5		(O)	0.61
実施例 2-6		(P)	0.58
実施例 2-7		(J)	0.56
実施例 2-8		(K)	0.63
実施例 2-9		(L)	0.60
実施例 2-10		(I)	0.61
実施例 2-11		(T)	0.57
実施例 2-12		(H)	0.60
実施例 2-13		(G)	0.55
実施例 2-14		(F)	0.56
実施例 2-15		(A)	0.61
実施例 2-16		(B)	0.62
実施例 2-17		(C)	0.59
実施例 2-18		(D)	0.62
実施例 2-19		(E)	0.58
比較例 2-1		—	0.36
比較例 2-2		(S)	0.25

〔表 2 - 2〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 2 - 2 0	ガリウム アセチルアセトネート	(S)	0.62
実施例 2 - 2 1		(Q)	0.60
実施例 2 - 2 2		(M)	0.60
実施例 2 - 2 3		(N)	0.62
実施例 2 - 2 4		(O)	0.60
実施例 2 - 2 5		(P)	0.61
実施例 2 - 2 6		(J)	0.62
実施例 2 - 2 7		(K)	0.65
実施例 2 - 2 8		(L)	0.60
実施例 2 - 2 9		(I)	0.60
実施例 2 - 3 0		(T)	0.61
実施例 2 - 3 1		(H)	0.63
実施例 2 - 3 2		(G)	0.59
実施例 2 - 3 3		(F)	0.62
実施例 2 - 3 4		(A)	0.60
実施例 2 - 3 5		(B)	0.65
実施例 2 - 3 6		(C)	0.61
実施例 2 - 3 7		(D)	0.64
実施例 2 - 3 8		(E)	0.63
比較例 2 - 3		—	0.38

〔表 2 - 3〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 2 - 3 9	酢酸ビスマス	(S)	0.59
実施例 2 - 4 0		(Q)	0.56
実施例 2 - 4 1		(M)	0.61
実施例 2 - 4 2		(N)	0.62
実施例 2 - 4 3		(O)	0.61
実施例 2 - 4 4		(P)	0.58
実施例 2 - 4 5		(J)	0.57
実施例 2 - 4 6		(K)	0.61
実施例 2 - 4 7		(L)	0.58
実施例 2 - 4 8		(I)	0.60
実施例 2 - 4 9		(T)	0.59
実施例 2 - 5 0		(H)	0.63
実施例 2 - 5 1		(G)	0.56
実施例 2 - 5 2		(F)	0.57
実施例 2 - 5 3		(A)	0.61
実施例 2 - 5 4		(B)	0.63
実施例 2 - 5 5		(C)	0.63
実施例 2 - 5 6		(D)	0.60
実施例 2 - 5 7		(E)	0.62
比較例 2 - 4		—	0.35

〔表 3-1〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 3-1	酢酸クロム	(A)	0.62
実施例 3-2		(B)	0.64
実施例 3-3		(C)	0.62
実施例 3-4		(D)	0.65
実施例 3-5		(E)	0.66
実施例 3-6		(U)	0.64
実施例 3-7		(V)	0.59
実施例 3-8		(H)	0.64
実施例 3-9		(W)	0.55
実施例 3-10		(I)	0.60
実施例 3-11		(J)	0.58
実施例 3-12		(K)	0.61
実施例 3-13		(X)	0.57
実施例 3-14		(M)	0.60
実施例 3-15		(N)	0.61
実施例 3-16		(O)	0.58
実施例 3-17		(P)	0.63
実施例 3-18		(Y)	0.55
実施例 3-19		(S)	0.58
比較例 3-1		—	0.25
比較例 3-2	—	(A)	0.25

〔表 3-2〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 3-20	酢酸ニッケル	(A)	0.60
実施例 3-21		(B)	0.63
実施例 3-22		(C)	0.59
実施例 3-23		(D)	0.64
実施例 3-24		(E)	0.63
実施例 3-25		(U)	0.64
実施例 3-26		(V)	0.58
実施例 3-27		(H)	0.60
実施例 3-28		(W)	0.62
実施例 3-29		(I)	0.58
実施例 3-30		(J)	0.57
実施例 3-31		(K)	0.60
実施例 3-32		(X)	0.55
実施例 3-33		(M)	0.59
実施例 3-34		(N)	0.62
実施例 3-35		(O)	0.56
実施例 3-36		(P)	0.61
実施例 3-37		(Y)	0.55
実施例 3-38		(S)	0.60
比較例 3-3		—	0.33

〔表 4-1〕

	金属化合物	添加剤	I V (dl/g)
実施例 4-1	塩化イットリウム	(S)	0.55
実施例 4-2		(Q)	0.56
実施例 4-3		(M)	0.59
実施例 4-4		(N)	0.56
実施例 4-5		(O)	0.58
実施例 4-6		(P)	0.58
実施例 4-7		(J)	0.57
実施例 4-8		(K)	0.62
実施例 4-9		(X)	0.54
実施例 4-10		(I)	0.57
実施例 4-11		(T)	0.59
実施例 4-12		(H)	0.59
実施例 4-13		(F)	0.55
実施例 4-14		(A)	0.58
実施例 4-15		(B)	0.61
実施例 4-16		(C)	0.62
実施例 4-17		(D)	0.57
実施例 4-18		(E)	0.59
実施例 4-19		(U)	0.56
比較例 4-1		—	0.26
比較例 4-2	—	(S)	0.25

〔表 4 - 2 〕

	金属化合物	添加剤	I V (d l / g)
実施例 4 - 2 0	ブトキシ ジルコニウム	(S)	0. 5 7
実施例 4 - 2 1		(Q)	0. 5 4
実施例 4 - 2 2		(M)	0. 5 8
実施例 4 - 2 3		(N)	0. 6 2
実施例 4 - 2 4		(O)	0. 5 9
実施例 4 - 2 5		(P)	0. 6 0
実施例 4 - 2 6		(J)	0. 5 6
実施例 4 - 2 7		(K)	0. 6 3
実施例 4 - 2 8		(X)	0. 6 0
実施例 4 - 2 9		(I)	0. 5 7
実施例 4 - 3 0		(T)	0. 5 5
実施例 4 - 3 1		(H)	0. 6 4
実施例 4 - 3 2		(F)	0. 6 1
実施例 4 - 3 3		(A)	0. 6 0
実施例 4 - 3 4		(B)	0. 6 3
実施例 4 - 3 5		(C)	0. 5 8
実施例 4 - 3 6		(D)	0. 6 2
実施例 4 - 3 7		(E)	0. 6 4
実施例 4 - 3 8		(U)	0. 6 4
比較例 4 - 3		—	0. 3 2

〔表 4-3〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 4-39	塩化ハフニウム	(S)	0.54
実施例 4-40		(Q)	0.55
実施例 4-41		(M)	0.57
実施例 4-42		(N)	0.60
実施例 4-43		(O)	0.56
実施例 4-44		(P)	0.61
実施例 4-45		(J)	0.55
実施例 4-46		(K)	0.61
実施例 4-47		(X)	0.58
実施例 4-48		(I)	0.57
実施例 4-49		(T)	0.54
実施例 4-50		(H)	0.61
実施例 4-51		(F)	0.56
実施例 4-52		(A)	0.60
実施例 4-53		(B)	0.59
実施例 4-54		(C)	0.55
実施例 4-55		(D)	0.56
実施例 4-56		(E)	0.59
実施例 4-57		(U)	0.60
比較例 4-4		—	0.26

〔表 5-1〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 5-1	ルテニウム アセチルアセトネート	(A)	0.56
実施例 5-2		(B)	0.60
実施例 5-3		(C)	0.57
実施例 5-4		(D)	0.58
実施例 5-5		(E)	0.60
実施例 5-6		(V)	0.58
実施例 5-7		(H)	0.55
実施例 5-8		(T)	0.54
実施例 5-9		(I)	0.57
実施例 5-10		(J)	0.55
実施例 5-11		(K)	0.60
実施例 5-12		(L)	0.56
実施例 5-13		(M)	0.59
実施例 5-14		(N)	0.59
実施例 5-15		(O)	0.57
実施例 5-16		(P)	0.60
実施例 5-17		(Y)	0.56
実施例 5-18		(S)	0.54
比較例 5-1		—	0.24
比較例 5-2	—	(A)	0.25

〔表 5 - 2〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 5 - 1 9	酢酸パラジウム	(A)	0.56
実施例 5 - 2 0		(B)	0.59
実施例 5 - 2 1		(C)	0.55
実施例 5 - 2 2		(D)	0.57
実施例 5 - 2 3		(E)	0.57
実施例 5 - 2 4		(V)	0.53
実施例 5 - 2 5		(H)	0.56
実施例 5 - 2 6		(T)	0.55
実施例 5 - 2 7		(I)	0.58
実施例 5 - 2 8		(J)	0.56
実施例 5 - 2 9		(K)	0.54
実施例 5 - 3 0		(L)	0.56
実施例 5 - 3 1		(M)	0.55
実施例 5 - 3 2		(N)	0.58
実施例 5 - 3 3		(O)	0.56
実施例 5 - 3 4		(P)	0.59
実施例 5 - 3 5		(Y)	0.55
実施例 5 - 3 6		(S)	0.57
比較例 5 - 3		—	0.25

〔表 6 - 1〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 6 - 1	酢酸銅	(S)	0.61
実施例 6 - 2		(Y)	0.58
実施例 6 - 3		(M)	0.60
実施例 6 - 4		(N)	0.62
実施例 6 - 5		(O)	0.61
実施例 6 - 6		(P)	0.65
実施例 6 - 7		(J)	0.57
実施例 6 - 8		(K)	0.63
実施例 6 - 9		(L)	0.59
実施例 6 - 10		(I)	0.60
実施例 6 - 11		(T)	0.56
実施例 6 - 12		(H)	0.58
実施例 6 - 13		(G)	0.56
実施例 6 - 14		(F)	0.59
実施例 6 - 15		(A)	0.62
実施例 6 - 16		(B)	0.65
実施例 6 - 17		(C)	0.62
実施例 6 - 18		(D)	0.66
実施例 6 - 19		(E)	0.61
比較例 6 - 1		—	0.25
比較例 6 - 2	—	(S)	0.25

〔表 6-2〕

	金属化合物	添加剤	I V (dl/g)
実施例 6-20	酢酸銀	(S)	0.59
実施例 6-21		(Y)	0.56
実施例 6-22		(M)	0.58
実施例 6-23		(N)	0.60
実施例 6-24		(O)	0.61
実施例 6-25		(P)	0.58
実施例 6-26		(J)	0.57
実施例 6-27		(K)	0.62
実施例 6-28		(L)	0.57
実施例 6-29		(I)	0.60
実施例 6-30		(T)	0.55
実施例 6-31		(H)	0.63
実施例 6-32		(G)	0.56
実施例 6-33		(F)	0.58
実施例 6-34		(A)	0.61
実施例 6-35		(B)	0.64
実施例 6-36		(C)	0.59
実施例 6-37		(D)	0.63
実施例 6-38		(E)	0.62
比較例 6-3		—	0.27

〔表 7-1〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 7-1	酢酸ランタン	(A)	0.55
実施例 7-2		(B)	0.57
実施例 7-3		(C)	0.54
実施例 7-4		(D)	0.59
実施例 7-5		(E)	0.61
実施例 7-6		(U)	0.58
実施例 7-7		(F)	0.52
実施例 7-8		(H)	0.58
実施例 7-9		(I)	0.55
実施例 7-10		(T)	0.52
実施例 7-11		(J)	0.54
実施例 7-12		(K)	0.58
実施例 7-13		(L)	0.52
実施例 7-14		(M)	0.56
実施例 7-15		(N)	0.55
実施例 7-16		(O)	0.54
実施例 7-17		(P)	0.57
実施例 7-18		(S)	0.53
比較例 7-1		—	0.30
比較例 7-2		(A)	0.25

〔表 7 - 2〕

	金属化合物	添加剤	I.V. (dl/g)
実施例 7 - 1 9	酢酸セリウム	(A)	0. 6 1
実施例 7 - 2 0		(B)	0. 5 7
実施例 7 - 2 1		(C)	0. 5 8
実施例 7 - 2 2		(D)	0. 6 1
実施例 7 - 2 3		(E)	0. 5 6
実施例 7 - 2 4		(U)	0. 5 9
実施例 7 - 2 5		(F)	0. 5 4
実施例 7 - 2 6		(H)	0. 6 1
実施例 7 - 2 7		(I)	0. 5 9
実施例 7 - 2 8		(T)	0. 5 3
実施例 7 - 2 9		(J)	0. 5 8
実施例 7 - 3 0		(K)	0. 5 6
実施例 7 - 3 1		(L)	0. 5 4
実施例 7 - 3 2		(M)	0. 5 9
実施例 7 - 3 3		(N)	0. 5 8
実施例 7 - 3 4		(O)	0. 5 4
実施例 7 - 3 5		(P)	0. 5 6
実施例 7 - 3 6		(S)	0. 5 2
比較例 7 - 3		—	0. 3 3

〔表 7-3〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 7-37	酢酸サマリウム	(A)	0.64
実施例 7-38		(B)	0.61
実施例 7-39		(C)	0.60
実施例 7-40		(D)	0.63
実施例 7-41		(E)	0.65
実施例 7-42		(U)	0.66
実施例 7-43		(F)	0.57
実施例 7-44		(H)	0.64
実施例 7-45		(I)	0.56
実施例 7-46		(T)	0.55
実施例 7-47		(J)	0.60
実施例 7-48		(K)	0.63
実施例 7-49		(L)	0.61
実施例 7-50		(M)	0.58
実施例 7-51		(N)	0.60
実施例 7-52		(O)	0.62
実施例 7-53		(P)	0.61
実施例 7-54		(S)	0.56
比較例 7-4		—	0.31

〔表 7-4〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 7-55	酢酸ユウロピウム	(A)	0.62
実施例 7-56		(B)	0.59
実施例 7-57		(C)	0.58
実施例 7-58		(D)	0.57
実施例 7-59		(E)	0.61
実施例 7-60		(U)	0.58
実施例 7-61		(F)	0.55
実施例 7-62		(H)	0.57
実施例 7-63		(I)	0.61
実施例 7-64		(T)	0.58
実施例 7-65		(J)	0.54
実施例 7-66		(K)	0.60
実施例 7-67		(L)	0.56
実施例 7-68		(M)	0.54
実施例 7-69		(N)	0.54
実施例 7-70		(O)	0.57
実施例 7-71		(P)	0.60
実施例 7-72		(S)	0.55
比較例 7-5		—	0.30

〔表 7-5〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 7-73	酢酸ガドリニウム	(A)	0.54
実施例 7-74		(B)	0.55
実施例 7-75		(C)	0.58
実施例 7-76		(D)	0.59
実施例 7-77		(E)	0.54
実施例 7-78		(U)	0.57
実施例 7-79		(F)	0.56
実施例 7-80		(H)	0.60
実施例 7-81		(I)	0.56
実施例 7-82		(T)	0.52
実施例 7-83		(J)	0.55
実施例 7-84		(K)	0.54
実施例 7-85		(L)	0.54
実施例 7-86		(M)	0.52
実施例 7-87		(N)	0.58
実施例 7-88		(O)	0.57
実施例 7-89		(P)	0.55
実施例 7-90		(S)	0.57
比較例 7-6		—	0.27

〔表 8 - 1〕

	金属化合物	添加剤	IV (dl/g)
実施例 8 - 1	酢酸亜鉛	(A)	0.59
実施例 8 - 2		(B)	0.62
実施例 8 - 3		(D)	0.59
実施例 8 - 4		(E)	0.63
実施例 8 - 5		(U)	0.57
実施例 8 - 6		(F)	0.61
実施例 8 - 7		(H)	0.57
実施例 8 - 8		(I)	0.55
実施例 8 - 9		(Z)	0.58
実施例 8 - 10		(T)	0.57
実施例 8 - 11		(W)	0.56
実施例 8 - 12		(L)	0.58
実施例 8 - 13		(K)	0.62
実施例 8 - 14		(AA)	0.62
実施例 8 - 15		(J)	0.60
実施例 8 - 16		(BB)	0.63
実施例 8 - 17		(P)	0.68
実施例 8 - 18		(O)	0.67
比較例 8 - 1	—	—	0.45
比較例 8 - 2		(A)	0.25

〔表 8 - 2〕

	金属化合物	添加剤	I V (d.l./g)
実施例 8 - 1 9	酢酸マンガン	(A)	0.59
実施例 8 - 2 0		(B)	0.54
実施例 8 - 2 1		(D)	0.56
実施例 8 - 2 2		(E)	0.55
実施例 8 - 2 3		(U)	0.60
実施例 8 - 2 4		(F)	0.55
実施例 8 - 2 5		(H)	0.51
実施例 8 - 2 6		(I)	0.58
実施例 8 - 2 7		(Z)	0.58
実施例 8 - 2 8		(T)	0.55
実施例 8 - 2 9		(W)	0.53
実施例 8 - 3 0		(L)	0.56
実施例 8 - 3 1		(K)	0.54
実施例 8 - 3 2		(AA)	0.56
実施例 8 - 3 3		(J)	0.55
実施例 8 - 3 4		(BB)	0.57
実施例 8 - 3 5		(P)	0.65
実施例 8 - 3 6		(O)	0.64
比較例 8 - 3		—	0.42

〔表 8 - 3〕

	金属化合物	添加剤	I V (dl/g)
実施例 8 - 3 7	酢酸コバルト	(A)	0.60
実施例 8 - 3 8		(B)	0.57
実施例 8 - 3 9		(D)	0.52
実施例 8 - 4 0		(E)	0.50
実施例 8 - 4 1		(U)	0.51
実施例 8 - 4 2		(F)	0.55
実施例 8 - 4 3		(H)	0.50
実施例 8 - 4 4		(I)	0.55
実施例 8 - 4 5		(Z)	0.56
実施例 8 - 4 6		(T)	0.57
実施例 8 - 4 7		(W)	0.61
実施例 8 - 4 8		(L)	0.61
実施例 8 - 4 9		(K)	0.58
実施例 8 - 5 0		(AA)	0.57
実施例 8 - 5 1		(J)	0.55
実施例 8 - 5 2		(BB)	0.53
実施例 8 - 5 3		(P)	0.68
実施例 8 - 5 4		(O)	0.66
比較例 8 - 4		—	0.44

〔表 9〕

	金属化合物	添加剤	I V (d l / g)
実施例 9 - 1	酢酸インジウム	(W)	0.57
実施例 9 - 2		(T)	0.56
実施例 9 - 3		(BB)	0.57
実施例 9 - 4		(K)	0.57
実施例 9 - 5		(AA)	0.59
実施例 9 - 6		(L)	0.53
実施例 9 - 7		(X)	0.51
実施例 9 - 8		(O)	0.63
実施例 9 - 9		(P)	0.65
実施例 9 - 10		(B)	0.55
実施例 9 - 11		(CC)	0.51
実施例 9 - 12		(C)	0.59
実施例 9 - 13		(D)	0.55
実施例 9 - 14		(E)	0.57
実施例 9 - 15		(F)	0.51
実施例 9 - 16		(H)	0.58
実施例 9 - 17		(I)	0.59
実施例 9 - 18		(Z)	0.53
比較例 9 - 1		—	0.39
比較例 9 - 2	—	(W)	0.25

〔表 10-1〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	I V (dl/g)
実施例 10-1	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.05 0.05	0.51
実施例 10-2	酢酸カリウム キナリザリン	0.05 0.05	0.48
実施例 10-3	酢酸ルビジウム アンスラロビン	0.05 0.05	0.45
実施例 10-4	酢酸セシウム カリックス [8] アレーン	0.05 0.05	0.52
実施例 10-5	バリウム アセチルアセトネート モリン	0.05 0.05	0.47
実施例 10-6	酢酸珪素 モリン	0.05 0.05	0.51
実施例 10-7	酢酸銅 カリックス [8] アレーン	0.05 0.05	0.60
実施例 10-8	酢酸ナトリウム カリックス [8] アレーン	0.05 0.05	0.56

〔表 10-2〕

	触 媒 組 成	PET 重合 触 媒 添加量 (mol%)	I V (dl/g)
比較例 10-1	酢酸ナトリウム	0.05	0.27
比較例 10-2	酢酸カリウム	0.05	0.27
比較例 10-3	酢酸ルビジウム	0.05	0.29
比較例 10-4	酢酸セシウム	0.05	0.29
比較例 10-5	ベリリウム アセチルアセトネート	0.05	0.27
比較例 10-6	酢酸珪素	0.05	0.26
比較例 10-7	酢酸銅	0.05	0.26
比較例 10-8	キナリザリン (A)	0.05	0.25
比較例 10-9	アンスラロビン (H)	0.05	0.26
比較例 10-10	モリン (K)	0.05	0.25
比較例 10-11	カリックス [8] アレーン	0.05	0.27
比較例 10-12	なし	—	0.25
比較例 10-13	三酸化アンチモン (参考例)	0.05	0.57

〔表 11〕

		触 媒	ポリブチレンテレフタレート	
			重合時間(min)	還元粘度(dl/g)
実 施 例	11-1	実施例 1-92	40	0.92
	11-2	実施例 1-100	50	1.01
	11-3	実施例 1-94	45	0.95
	11-4	実施例 1-119	50	0.94
	11-5	実施例 1-101	50	0.91
	11-6	実施例 1-106	55	1.02
	11-7	実施例 1-107	45	0.93
	11-8	実施例 1-97	45	0.96
	11-9	実施例 1-99	40	0.98
	11-10	実施例 1-120	45	0.95
	11-11	実施例 1-121	50	0.91
	11-12	実施例 1-122	40	0.97
	11-13	実施例 1-123	50	0.96
	11-14	実施例 1-124	55	1.02
	11-15	実施例 1-125	50	0.87
	11-16	実施例 1-126	50	0.92
	11-17	実施例 1-127	55	0.95
	11-18	実施例 1-128	50	1.03
	11-19	実施例 1-129	45	0.97
	11-20	実施例 1-130	40	1.01
	11-21	実施例 1-131	50	0.96
	11-22	実施例 1-116	55	1.00
	11-23	実施例 1-108	55	0.94
	11-24	実施例 1-132	65	0.86
	11-25	実施例 1-133	50	0.92
	11-26	実施例 1-134	55	0.90
比 較 例	11-1	比較例 1-8	90	0.75
	11-2	比較例 1-24	90	0.43
	11-3	比較例 1-25	90	0.38

〔表 1 2〕

		触 媒	ポリエチレンナフタレート	
			重合時間(min)	I V (dl/g)
実 施 例	1 2 - 1	実施例 1 - 9 2	4 0	0 . 5 7
	1 2 - 2	実施例 1 - 1 0 0	4 5	0 . 5 8
	1 2 - 3	実施例 1 - 9 4	4 0	0 . 5 7
	1 2 - 4	実施例 1 - 1 1 9	4 5	0 . 5 6
	1 2 - 5	実施例 1 - 1 0 1	4 5	0 . 5 4
	1 2 - 6	実施例 1 - 1 0 6	4 5	0 . 5 6
	1 2 - 7	実施例 1 - 1 0 7	4 5	0 . 5 7
	1 2 - 8	実施例 1 - 9 7	4 5	0 . 5 5
	1 2 - 9	実施例 1 - 9 9	4 0	0 . 6 0
	1 2 - 1 0	実施例 1 - 1 2 0	4 5	0 . 5 6
	1 2 - 1 1	実施例 1 - 1 2 1	4 5	0 . 5 3
	1 2 - 1 2	実施例 1 - 1 2 2	4 0	0 . 6 0
	1 2 - 1 3	実施例 1 - 1 2 3	5 0	0 . 5 1
	1 2 - 1 4	実施例 1 - 1 2 4	4 5	0 . 5 8
	1 2 - 1 5	実施例 1 - 1 2 5	5 5	0 . 5 0
	1 2 - 1 6	実施例 1 - 1 2 6	5 5	0 . 5 2
	1 2 - 1 7	実施例 1 - 1 2 7	5 0	0 . 5 7
	1 2 - 1 8	実施例 1 - 1 2 8	4 0	0 . 5 8
	1 2 - 1 9	実施例 1 - 1 2 9	4 5	0 . 5 8
	1 2 - 2 0	実施例 1 - 1 3 0	4 0	0 . 6 2
	1 2 - 2 1	実施例 1 - 1 3 1	4 5	0 . 5 5
	1 2 - 2 2	実施例 1 - 1 1 6	4 5	0 . 5 5
	1 2 - 2 3	実施例 1 - 1 0 8	4 5	0 . 5 6
	1 2 - 2 4	実施例 1 - 1 3 2	6 0	0 . 5 0
	1 2 - 2 5	実施例 1 - 1 3 3	5 5	0 . 5 3
	1 2 - 2 6	実施例 1 - 1 3 4	4 5	0 . 5 9
比 較 例	1 2 - 1	比較例 1 - 8	1 2 0	0 . 5 6
	1 2 - 2	比較例 1 - 2 4	1 2 0	0 . 3 6
	1 2 - 3	比較例 1 - 2 5	1 2 0	0 . 3 2

〔表13〕

		触 媒	ポリプロピレンテレフタレート	
			重合時間(min)	I V(dl/g)
実 施 例	13-1	実施例 1-92	80	0.75
	13-2	実施例 1-100	75	0.68
	13-3	実施例 1-94	80	0.70
	13-4	実施例 1-119	75	0.77
	13-5	実施例 1-101	75	0.72
	13-6	実施例 1-106	85	0.81
	13-7	実施例 1-107	80	0.73
	13-8	実施例 1-97	80	0.75
	13-9	実施例 1-99	75	0.81
	13-10	実施例 1-120	80	0.74
	13-11	実施例 1-121	80	0.73
	13-12	実施例 1-122	75	0.82
	13-13	実施例 1-123	80	0.80
	13-14	実施例 1-124	75	0.72
	13-15	実施例 1-125	80	0.74
	13-16	実施例 1-126	80	0.73
	13-17	実施例 1-127	80	0.81
	13-18	実施例 1-128	85	0.82
	13-19	実施例 1-129	75	0.78
	13-20	実施例 1-130	75	0.84
	13-21	実施例 1-131	75	0.76
	13-22	実施例 1-116	80	0.81
	13-23	実施例 1-108	80	0.75
	13-24	実施例 1-132	85	0.67
	13-25	実施例 1-133	80	0.71
	13-26	実施例 1-134	85	0.73
比 較 例	13-1	比較例 1-8	150	0.58
	13-2	比較例 1-24	180	0.31
	13-3	比較例 1-25	180	0.25

〔表 1 4〕

		触 媒		CHDM共重合ポリエステル	
				重合時間(min.)	還元粘度(dl/g)
実 施 例	1 4 - 1	実施例	1 - 9 2	7 0	0. 8 4
	1 4 - 2	実施例	1 - 1 0 0	6 5	0. 7 8
	1 4 - 3	実施例	1 - 9 4	7 0	0. 7 5
	1 4 - 4	実施例	1 - 1 1 9	7 0	0. 8 2
	1 4 - 5	実施例	1 - 1 0 1	7 0	0. 7 6
	1 4 - 6	実施例	1 - 1 0 6	7 5	0. 8 5
	1 4 - 7	実施例	1 - 1 0 7	7 5	0. 8 2
	1 4 - 8	実施例	1 - 9 7	7 0	0. 7 3
	1 4 - 9	実施例	1 - 9 9	6 0	0. 8 1
	1 4 - 1 0	実施例	1 - 1 2 0	6 5	0. 7 8
	1 4 - 1 1	実施例	1 - 1 2 1	6 5	0. 7 5
	1 4 - 1 2	実施例	1 - 1 2 2	6 0	0. 8 3
	1 4 - 1 3	実施例	1 - 1 2 3	6 5	0. 8 1
	1 4 - 1 4	実施例	1 - 1 2 4	6 0	0. 7 7
	1 4 - 1 5	実施例	1 - 1 2 5	6 5	0. 7 2
	1 4 - 1 6	実施例	1 - 1 2 6	6 5	0. 7 4
	1 4 - 1 7	実施例	1 - 1 2 7	6 0	0. 7 8
	1 4 - 1 8	実施例	1 - 1 2 8	6 5	0. 8 4
	1 4 - 1 9	実施例	1 - 1 2 9	6 0	0. 7 7
	1 4 - 2 0	実施例	1 - 1 3 0	6 0	0. 8 5
	1 4 - 2 1	実施例	1 - 1 3 1	6 5	0. 8 1
	1 4 - 2 2	実施例	1 - 1 1 6	6 5	0. 7 3
	1 4 - 2 3	実施例	1 - 1 0 8	6 5	0. 7 7
	1 4 - 2 4	実施例	1 - 1 3 2	7 5	0. 6 8
	1 4 - 2 5	実施例	1 - 1 3 3	7 0	0. 7 6
	1 4 - 2 6	実施例	1 - 1 3 4	7 5	0. 7 5
比 較 例	1 4 - 1	比較例	1 - 8	1 4 0	0. 6 6
	1 4 - 2	比較例	1 - 2 4	1 5 0	0. 3 2
	1 4 - 3	比較例	1 - 2 5	1 5 0	0. 2 9

〔表 15〕

		使用触媒		PET フィルム中 異物 (個/ g)
実 施 例	15-1	実施例	1-92	21
	15-2	実施例	1-100	25
	15-3	実施例	1-94	12
	15-4	実施例	1-119	3
	15-5	実施例	1-101	24
	15-6	実施例	1-106	35
	15-7	実施例	1-107	23
	15-8	実施例	1-97	10
	15-9	実施例	1-99	15
	15-10	実施例	1-120	5
	15-11	実施例	1-121	4
	15-12	実施例	1-122	8
	15-13	実施例	1-123	10
	15-14	実施例	1-124	7
	15-15	実施例	1-125	5
	15-16	実施例	1-126	4
	15-17	実施例	1-127	25
	15-18	実施例	1-128	24
	15-19	実施例	1-129	15
	15-20	実施例	1-130	19
	15-21	実施例	1-131	12
	15-22	実施例	1-116	14
	15-23	実施例	1-108	10
	15-24	実施例	1-132	6
	15-25	実施例	1-133	3
	15-26	実施例	1-134	12
比 較 例	15-1	比較例	1-8	5
	15-2	比較例	1-24	—
	15-3	比較例	1-25	—
	15-4	比較例	1-26	65

〔表 16〕

		使用触媒	PET 成形板 ヘーズ値 (%)
実 施 例	16-1	実施例 1-92	4.7
	16-2	実施例 1-100	3.5
	16-3	実施例 1-94	4.3
	16-4	実施例 1-119	3.2
	16-5	実施例 1-101	3.3
	16-6	実施例 1-106	4.5
	16-7	実施例 1-107	5.3
	16-8	実施例 1-97	3.7
	16-9	実施例 1-99	3.1
	16-10	実施例 1-120	3.3
	16-11	実施例 1-121	2.8
	16-12	実施例 1-122	2.7
	16-13	実施例 1-123	3.6
	16-14	実施例 1-124	4.1
	16-15	実施例 1-125	3.8
	16-16	実施例 1-126	4.5
	16-17	実施例 1-127	4.6
	16-18	実施例 1-128	6.9
	16-19	実施例 1-129	4.4
	16-20	実施例 1-130	3.2
	16-21	実施例 1-131	4.0
	16-22	実施例 1-116	3.7
	16-23	実施例 1-108	4.5
	16-24	実施例 1-132	5.7
	16-25	実施例 1-133	3.8
	16-26	実施例 1-134	4.4
比 較 例	16-1	比較例 1-8	2.7
	16-2	比較例 1-24	—
	16-3	比較例 1-25	—
	16-4	比較例 1-26	24.5

〔表 17〕

		使用触媒	PET 繊維中の 異物 (個/g)
実 施 例	17-1	実施例 1-92	0
	17-2	実施例 1-100	0
	17-3	実施例 1-94	1
	17-4	実施例 1-119	1
	17-5	実施例 1-101	0
	17-6	実施例 1-106	1
	17-7	実施例 1-107	1
	17-8	実施例 1-97	1
	17-9	実施例 1-99	0
	17-10	実施例 1-120	0
	17-11	実施例 1-121	0
	17-12	実施例 1-122	0
	17-13	実施例 1-123	1
	17-14	実施例 1-124	0
	17-15	実施例 1-125	0
	17-16	実施例 1-126	0
	17-17	実施例 1-127	1
	17-18	実施例 1-128	0
	17-19	実施例 1-129	0
	17-20	実施例 1-130	1
	17-21	実施例 1-131	0
	17-22	実施例 1-116	0
	17-23	実施例 1-108	0
	17-24	実施例 1-132	2
	17-25	実施例 1-133	0
	17-26	実施例 1-134	0
比 較 例	17-1	比較例 1-8	0
	17-2	比較例 1-24	—
	17-3	比較例 1-25	—
	17-4	比較例 1-26	15

〔表 18〕

		触 媒		纖維用 P E T	
				重合時間(min)	I V (dl/g)
実 施 例	18-1	実施例	1-92	7.4	0.63
	18-2	実施例	1-100	8.0	0.61
	18-3	実施例	1-94	7.8	0.61
	18-4	実施例	1-119	10.4	0.62
	18-5	実施例	1-101	8.7	0.62
	18-6	実施例	1-106	8.0	0.63
	18-7	実施例	1-107	8.1	0.61
	18-8	実施例	1-97	9.4	0.61
	18-9	実施例	1-99	7.1	0.62
	18-10	実施例	1-120	9.9	0.62
	18-11	実施例	1-121	10.5	0.61
	18-12	実施例	1-122	7.0	0.61
	18-13	実施例	1-123	9.5	0.61
	18-14	実施例	1-124	10.2	0.63
	18-15	実施例	1-125	10.4	0.62
	18-16	実施例	1-126	10.8	0.62
	18-17	実施例	1-127	9.3	0.61
	18-18	実施例	1-128	8.4	0.61
	18-19	実施例	1-129	10.2	0.61
	18-20	実施例	1-130	6.9	0.62
	18-21	実施例	1-131	7.9	0.62
	18-22	実施例	1-116	9.6	0.61
	18-23	実施例	1-108	9.0	0.61
	18-24	実施例	1-132	14.1	0.61
	18-25	実施例	1-133	12.0	0.61
	18-26	実施例	1-134	8.7	0.62
比 較 例	18-1	比較例	1-8	20.5	0.60
	18-2	比較例	1-24	—	—
	18-3	比較例	1-25	—	—
	18-4	比較例	1-26	8.8	0.63

〔表 19〕

		触 媒		改質 P E T	
				重合時間(min)	I V (dl/g)
実 施 例	19-1	実施例	1-92	80	0.55
	19-2	実施例	1-100	90	0.56
	19-3	実施例	1-94	90	0.57
	19-4	実施例	1-119	120	0.55
	19-5	実施例	1-101	100	0.58
	19-6	実施例	1-106	90	0.58
	19-7	実施例	1-107	90	0.56
	19-8	実施例	1-97	105	0.56
	19-9	実施例	1-99	80	0.58
	19-10	実施例	1-120	115	0.56
	19-11	実施例	1-121	120	0.59
	19-12	実施例	1-122	80	0.57
	19-13	実施例	1-123	110	0.60
	19-14	実施例	1-124	115	0.58
	19-15	実施例	1-125	115	0.57
	19-16	実施例	1-126	125	0.57
	19-17	実施例	1-127	105	0.59
	19-18	実施例	1-128	95	0.57
	19-19	実施例	1-129	115	0.58
	19-20	実施例	1-130	80	0.58
	19-21	実施例	1-131	90	0.57
	19-22	実施例	1-116	105	0.56
	19-23	実施例	1-108	100	0.56
	19-24	実施例	1-132	160	0.55
	19-25	実施例	1-133	135	0.57
	19-26	実施例	1-134	100	0.56
比 較 例	19-1	比較例	1-8	200	0.55
	19-2	比較例	1-24	—	—
	19-3	比較例	1-25	—	—
	19-4	比較例	1-26	95	0.57

〔表 20〕

		触 媒		難燃 P E T	
				重合時間(min)	I V(dl/g)
実 施 例	20-1	実施例	1-92	80	0.62
	20-2	実施例	1-100	95	0.63
	20-3	実施例	1-94	85	0.62
	20-4	実施例	1-119	110	0.65
	20-5	実施例	1-101	95	0.64
	20-6	実施例	1-106	85	0.61
	20-7	実施例	1-107	85	0.61
	20-8	実施例	1-97	105	0.64
	20-9	実施例	1-99	80	0.64
	20-10	実施例	1-120	115	0.63
	20-11	実施例	1-121	120	0.63
	20-12	実施例	1-122	80	0.65
	20-13	実施例	1-123	115	0.63
	20-14	実施例	1-124	125	0.65
	20-15	実施例	1-125	120	0.64
	20-16	実施例	1-126	125	0.63
	20-17	実施例	1-127	110	0.64
	20-18	実施例	1-128	90	0.63
	20-19	実施例	1-129	115	0.65
	20-20	実施例	1-130	80	0.65
	20-21	実施例	1-131	90	0.64
	20-22	実施例	1-116	100	0.63
	20-23	実施例	1-108	105	0.63
	20-24	実施例	1-132	150	0.61
	20-25	実施例	1-133	130	0.62
	20-26	実施例	1-134	100	0.62
比 較 例	20-1	比較例	1-8	195	0.62
	20-2	比較例	1-24	—	—
	20-3	比較例	1-25	—	—
	20-4	比較例	1-26	95	0.63

請 求 の 範 囲

1. ポリエステル重合触媒であって、アンチモンとゲルマニウムを含まず、前記触媒の活性パラメータ (AP) は下記式 [1] を満たし、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートの熱安定性指標 (TD) は下記式 [2] を満たすことを特徴とする。

$$[1] \text{ AP (min) } < 2 \text{ T (min) }$$

(APは所定の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.5 dl/gのポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間 (min) を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンの添加量は、生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol %である。)

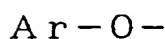
$$[2] \text{ TD (\%) } < 25$$

(TDは固有粘度0.6 dl/gのPET 1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃にて2時間熔融状態に維持したときの固有粘度の減少率 (%) を示す。)

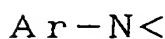
2. アンチモン又はゲルマニウムを含まない金属及び／又は金属化合物から選択される少なくとも1種の金属含有成分、及び有機化合物成分からなる請求項1に記載のポリエステル重合触媒。

3. 前記有機化合物成分が一般式 (式1) 及び／又は一般式 (式2) を含む化合物群から選ばれる1種以上の化合物である請求項2に記載のポリエステル重合触媒。

(式1)



(式2)



((式1)、(式2) 中、Arはアリール基を表す。)

4. ポリエステル重合触媒であって、アンチモン又はゲルマニウムを含まない金属及び／又は金属化合物から選択される少なくとも1種の金属含有成分、及び有

機化合物成分から構成され、前記有機化合物成分が一般式（式1）及び／又は一般式（式2）を含む化合物群から選ばれる1種以上の化合物であるポリエステル重合触媒。

（式1）

$\text{Ar}-\text{O}-$

（式2）

$\text{Ar}-\text{N}<$

（（式1）、（式2）中、Arはアリール基を表す。）

5. 前記金属含有成分がアルカリ金属、アルカリ土類金属、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

6. 前記アルカリ金属、アルカリ土類金属が、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される一種以上である請求項5に記載のポリエステル重合触媒。

7. 前記金属含有成分が、Al, Ga, Tl, Pb, Bi、並びにそれらの化合物から選択される一種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

8. 前記金属含有成分がTl, Pb, Bi、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

9. 前記金属含有成分が、Cr, Ni, Mo, Tc, Re、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

10. 前記金属含有成分がCr, Ni、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

11. 前記金属含有成分がSc, Y, Zr, Hf, V、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

12. 前記金属含有成分がSc, Y, Zr, Hf、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

13. 前記金属含有成分がRu, Rh, Pd, Os, Ir, Pt、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

14. 前記金属含有成分がRu, Pd、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

15. 前記金属含有成分がCu, Ag, Au, Cd, Hg、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

16. 前記金属含有成分がCu, Ag、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

17. 前記金属含有成分がランタノイドに属する金属、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

18. 前記金属含有成分がLa, Ce, Sm, Eu, Gd、並びにそれらの化合物の群から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

19. 前記金属含有成分がIn、並びにその化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

20. 前記金属含有成分がMn, Co, Zn、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

21. 前記金属含有成分がFe, Nb, Ta, W、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

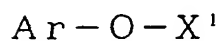
22. 前記金属含有成分がFe、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

23. 前記金属含有成分がSi, Te, B、並びにそれらの化合物から選択される1種以上である請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

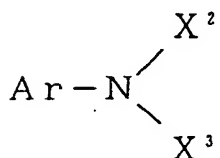
24. 一般式(式1)及び/又は(式2)の構造を含む化合物がそれぞれ下記一

般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物である請求項3～23のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

(式3)



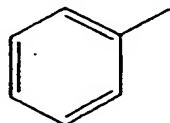
(式4)



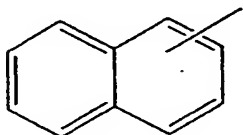
(式3)、(式4)中、Arはアリール基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

25. 前記一般式(式3)及び(式4)のArが下記一般式(式5)から(式12)からなる群より選ばれることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

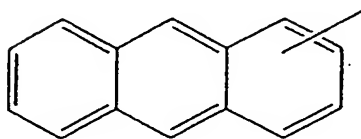
(式5)



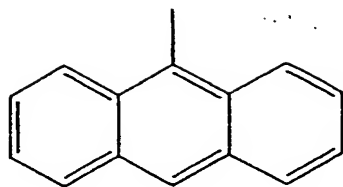
(式6)



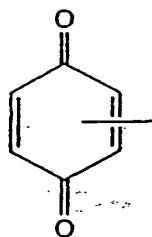
(式7)



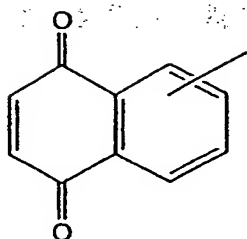
(式8)



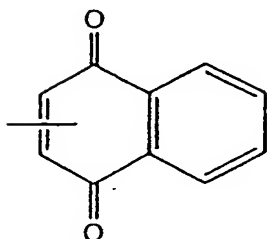
(式9)



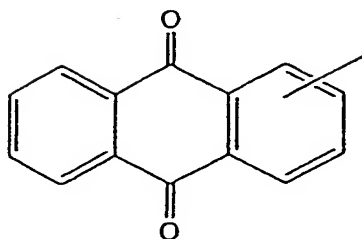
(式10)



(式11)

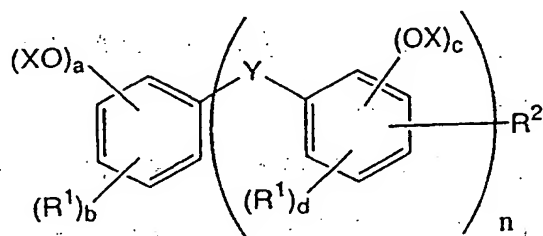


(式12)

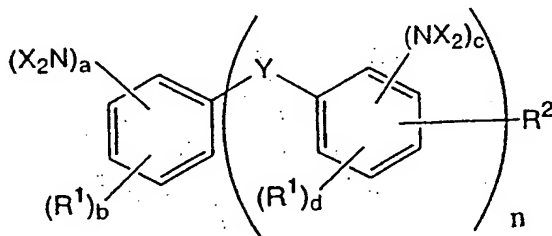


26. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式13)、(式14)で表される直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式13)



(式14)

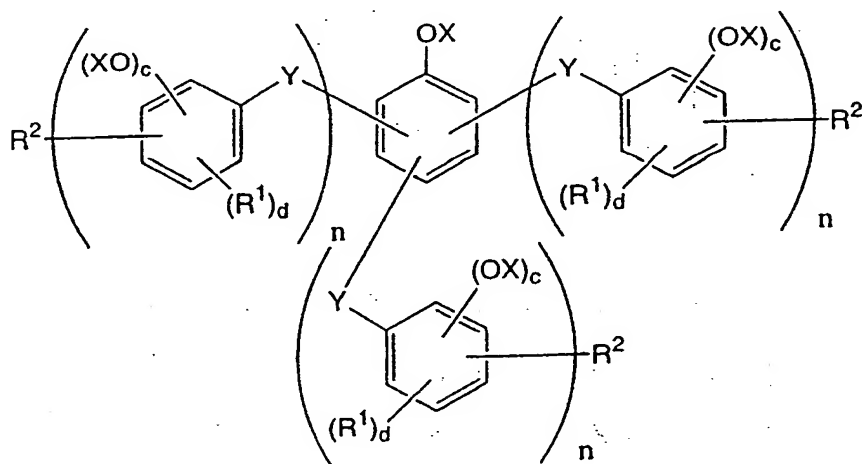


(式13)、(式14)中、各 R^1 は同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水

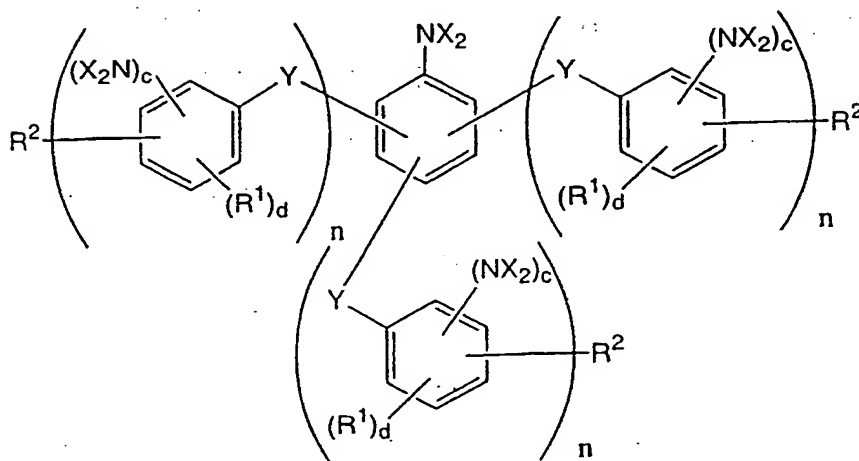
素基を表し、各Yは同じか又は異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-\text{O}-$ 、 $-(\text{アルキレン})-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ を表し、nは1から100の整数を表し、a及びcは1から3の整数を表し、b及びdは0又は1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なってもよい。)

27. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式15)及び(式16)で表される枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式15)



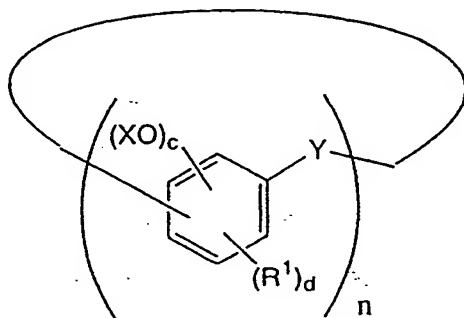
(式16)



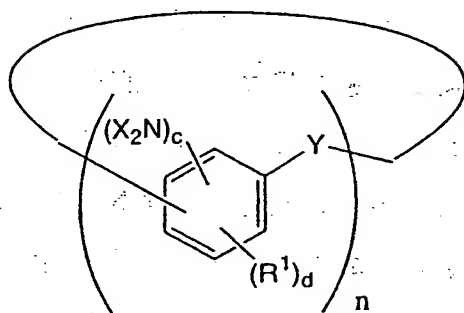
(式(式15)～(式16)中、各 R^1 は同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)－O－で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じか又は異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、－(アルキレン)－O－、－(アルキレン)－S－、－O－、－S－、－SO₂－、－CO－、－COO－を表し、各nは同じか又は異なり、1から100の整数を表し、各cは同じか又は異なり、1から3の整数を表し、各dは同じか又は異なり、0又は1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c + d \leq 4$ である。

28. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式17)及び(式18)で表される環状フェノール化合物、環状アニン化合物及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式17)



(式18)

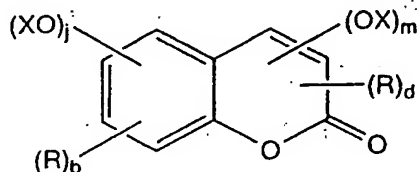


((式17)、(式18)中、各 R^1 は同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)−O−で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各 Y は同じか又は異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、−(アルキレン)−O−、−(アルキレン)−S−、−O−、−S−、−SO₂−、−CO−、−COO−を表し、 n は1から100の整数を表し、 c は1から3の整数を表し、 d は0又は1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c + d \leq 4$ である。各 d は同じでも異なってもよい。)

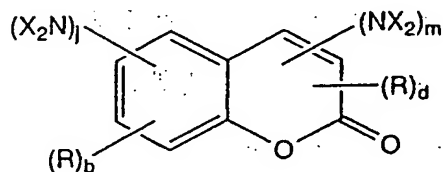
29. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、

下記一般式（式１９）及び（式２０）で表されるクマリン誘導体、又は下記一般式（式２１）及び（式２２）で表されるクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項２４記載のポリエステル重合触媒。

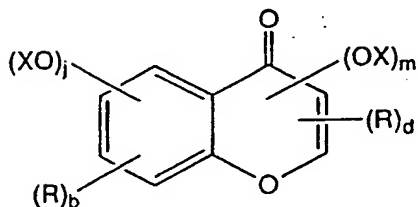
（式１９）



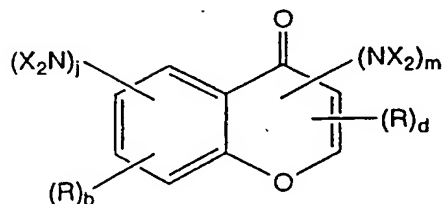
（式２０）



（式２１）



（式２２）

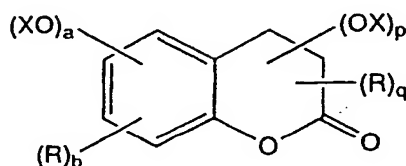


（（式１９）～（式２２）中、各Rは同じか又は異なり、C１からC２０の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC１からC２０の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、（アシル）

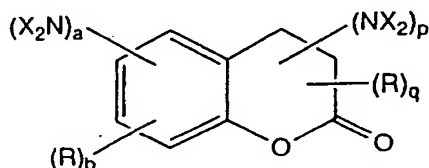
—O—で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j及びbは0又は1から3の整数を表し、m及びdは0又は1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq m + d \leq 2$ 、 $1 \leq j + m \leq 5$ である。)

30. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式23)及び(式24)で表されるジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(式25)及び(式26)で表されるクロマノン誘導体、又は下記一般式(式27)及び(式28)で表されるイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

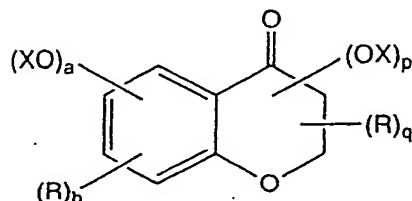
(式23)



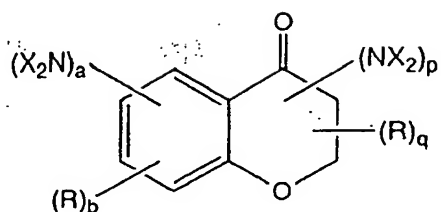
(式24)



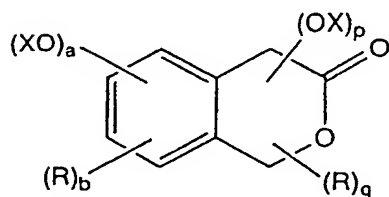
(式25)



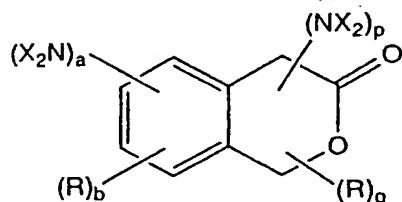
(式 2 6)



(式 2 7)



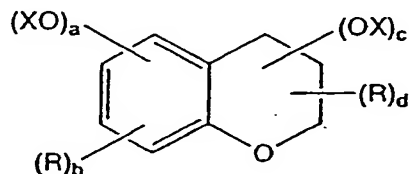
(式 2 8)



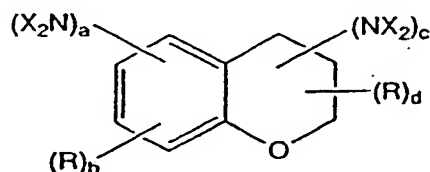
((式 2 3) ~ (式 2 8) 中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有する C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)ーOーで表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じか又は異なり、水素、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有する C 1 から C 2 0 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a は 1 から 3 の整数を表し、b は 0 又は 1 から 3 の整数を表し、p 及び q は 0 又は 1 から 2 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ である。)

31. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式29)及び(式30)で表されるクロマン誘導体、又は下記一般式(式31)及び(式32)で表されるイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

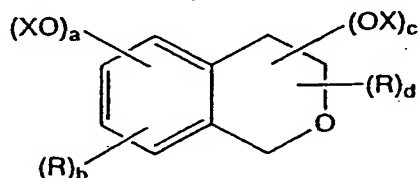
(式29)



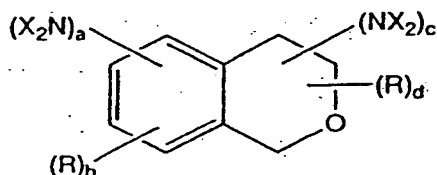
(式30)



(式31)



(式32)

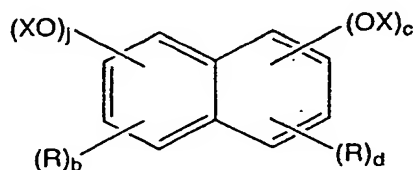


((式29)～(式32)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)ーOーで表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又

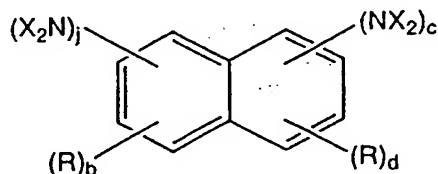
は異なり、水素、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有する C 1 から C 2 0 の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、 a は 1 から 3 の整数を表し、 b は 0 又は 1 から 3 の整数を表し、 c 及び d は 0 又は 1 から 3 の整数を表す。ただし、 $1 \leq a + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 3$ である。)

32. 前記一般式 (式 3) 及び/又は (式 4) で表される構造を含む化合物が、下記一般式 (式 33) 及び (式 34) で表されるナフタレン誘導体、又は下記一般式 (式 35) 及び (式 36) にて表されるビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 24 記載のポリエステル重合触媒。

(式 33)



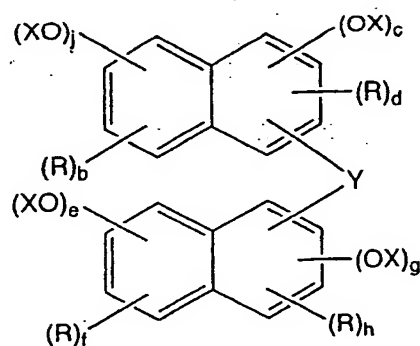
(式 34)



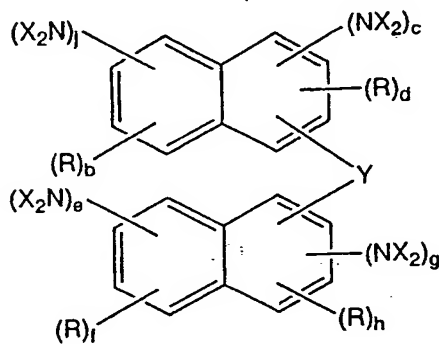
((式 33)、(式 34) 中、各 R は同じか又は異なり、C 1 から C 2 0 の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有する C 1 から C 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O- で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 X は同じか又

は異なり、水素、C 1からC 20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC 1からC 20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、及びdは0又は1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$ である。)

(式35)



(式36)

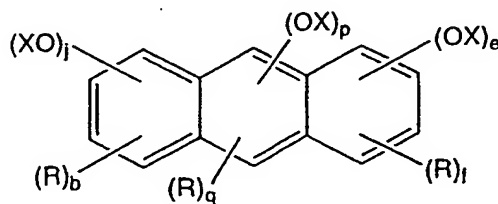


((式35)、(式36) 中、各Rは同じか又は異なり、C 1からC 20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC 1からC 20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) -O-で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C 1からC 20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC 1からC 20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含

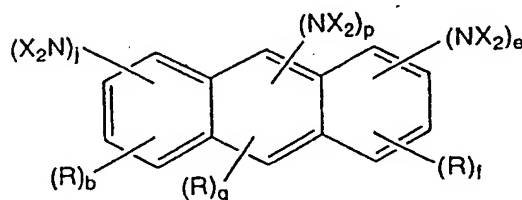
む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、 $-(\text{アルキレン})-\text{O}-$ 、 $-(\text{アルキレン})-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ を表し、j、b、c、d、e、f、g、及びhは0又は1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。))

33. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式37)及び(式38)で表されるアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式37)



(式38)

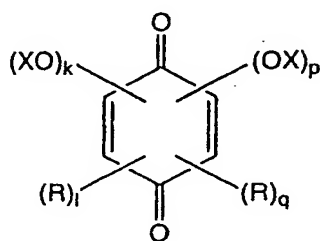


(式37)、(式38)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル) $-\text{O}-$ で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はそ

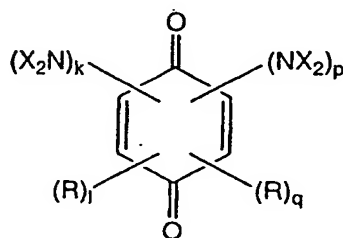
の置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e、及びfは0又は1から3の整数を表し、p及びqは0又は1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $0 \leq e + f \leq 4$ 、 $1 \leq j + p + e \leq 8$ である。

34. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式39)及び(式40)で表されるベンゾキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式39)



(式40)

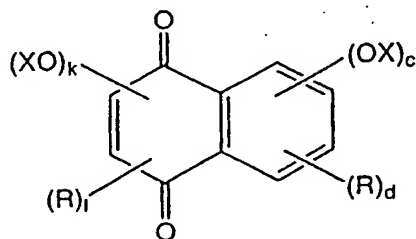


((式39)、(式40)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)ーOーで表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホ

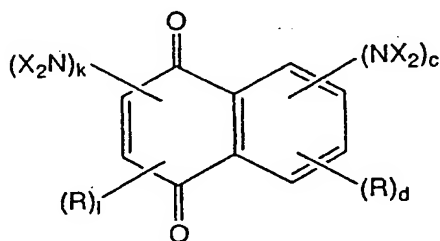
スホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C 1からC 20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC 1からC 20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p、及びqは0又は1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq p + q \leq 2$ 、 $1 \leq k + p \leq 4$ である。)

35. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式41)及び(式42)で表されるナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式41)



(式42)

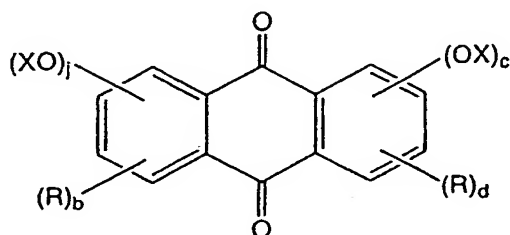


((式41)、(式42)中、各Rは同じか又は異なり、C 1からC 20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC 1からC 20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)ーOーで表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C 1からC 20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有する

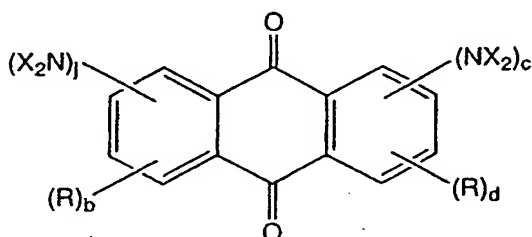
C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、 k 及び l は0又は1から2の整数を表し、 c 及び d は0又は1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k + l \leq 2$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq k + c \leq 5$ である。）

36. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記一般式(式43)及び(式44)で表されるアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式43)



(式44)

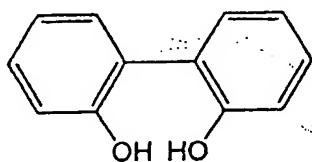


((式43)、(式44)中、各Rは同じか又は異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基又はそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)−O−で表される基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アミド基又はその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じか又は異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基又はハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、又はエーテル結合を有する炭化水素基を表し、 j 、 b 、 c 、及び d は0又

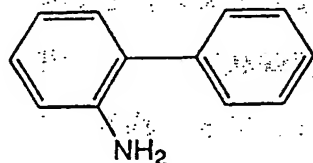
は1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j + b \leq 4$ 、 $0 \leq c + d \leq 4$ 、 $1 \leq j + c \leq 6$ である。)

37. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式45)で表される2, 2'-ビスフェノール、又は下記式(式46)で表される2-アミノビフェニル及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24に記載のポリエステル重合触媒。

(式45)

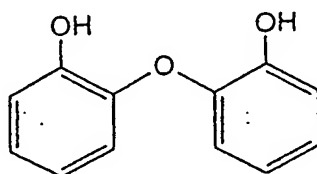


(式46)

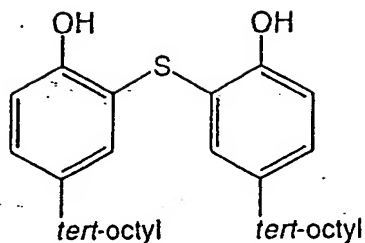


38. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式47)で表される2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(式48)で表される2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、又は下記式(式49)で表される2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24に記載のポリエステル重合触媒。

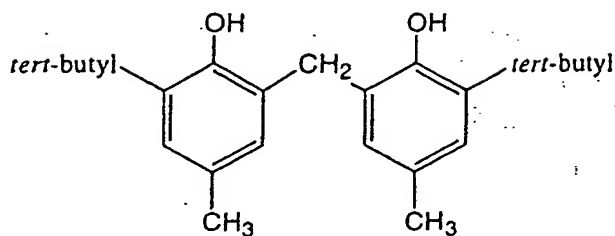
(式47)



(式48)

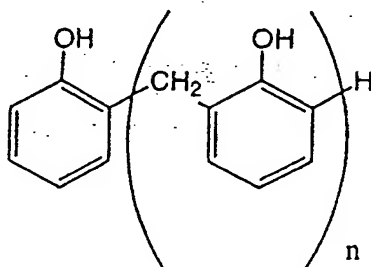


(式49)



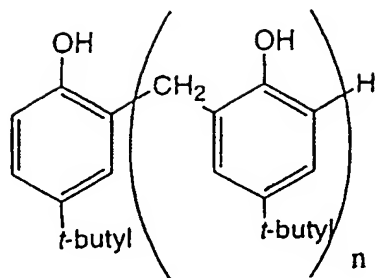
39. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、又は下記式(式51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式50)



((式50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

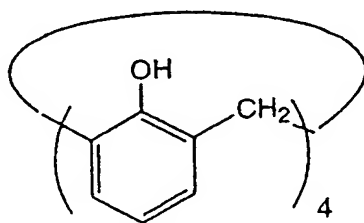
(式 5 1)



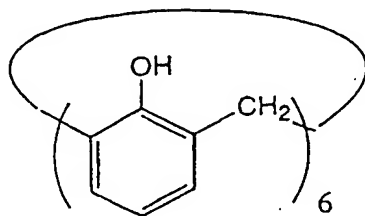
((式 5 1) 中、 n は 1 から 99 の任意の整数を表す。)

40. 前記一般式 (式 3) 及び/又は (式 4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (式 5 2) で表されるカリックス [4] アレーン、下記式 (式 5 3) で表されるカリックス [6] アレーン、下記式 (式 5 4) で表されるカリックス [8] アレーン、下記式 (式 5 5) で表される *p*-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、下記式 (式 5 6) で表される *p*-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、又は下記式 (式 5 7) で表される *p*-tert-ブチルカリックス [8] アレーン及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 24 記載のポリエステル重合触媒。

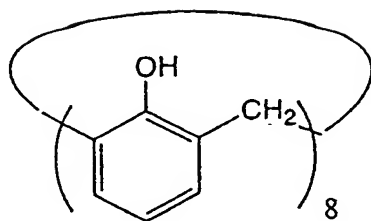
(式 5 2)



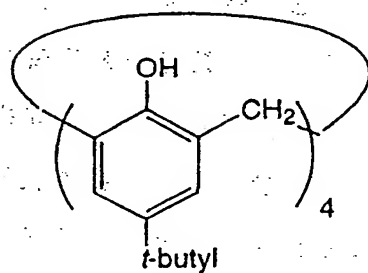
(式 5 3)



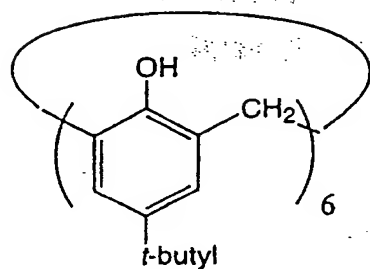
(式 5 4)



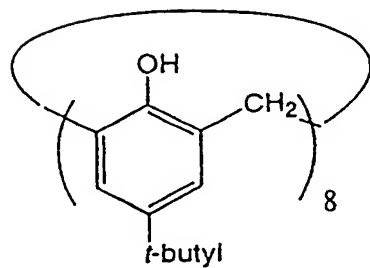
(式 5 5)



(式 5 6)



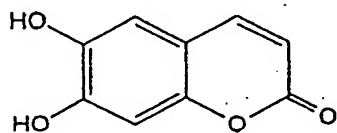
(式 5 7)



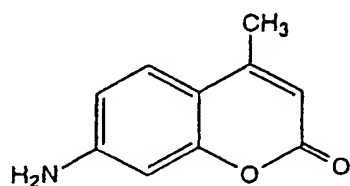
41. 前記一般式 (式 3) 及び／又は (式 4) で表される構造を含む化合物が、
下記式 (式 5 8) で表されるエスクレチン、又は下記式 (式 5 9) で表される 7

ーアミノー４ーメチルクマリン及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項２４記載のポリエステル重合触媒。

(式５８)

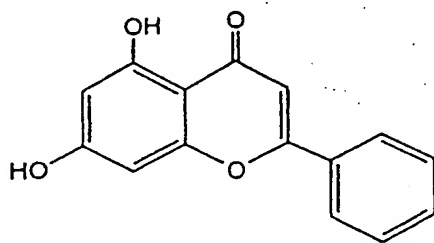


(式５９)

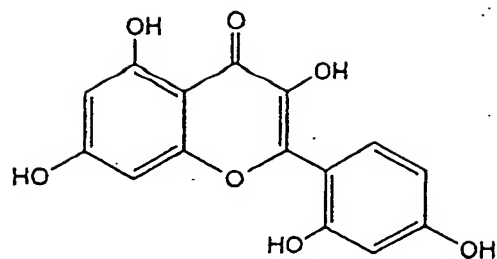


４２．前記一般式（式３）及び／又は（式４）で表される構造を含む化合物が、下記式（式６０）で表されるクリシン、下記式（式６１）で表されるモリン、又は下記式（式６２）で表される２ーアミノクロモン及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項２４記載のポリエステル重合触媒。

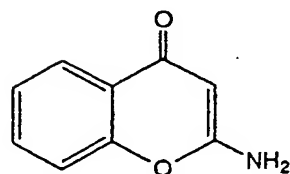
(式６０)



(式 6 1)

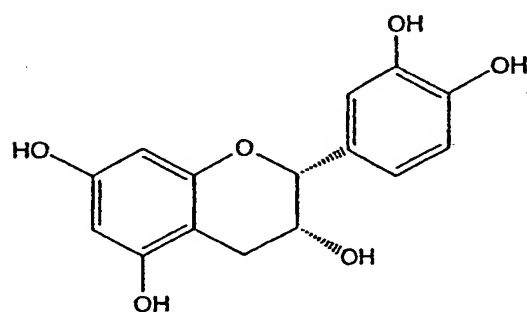


(式 6 2)

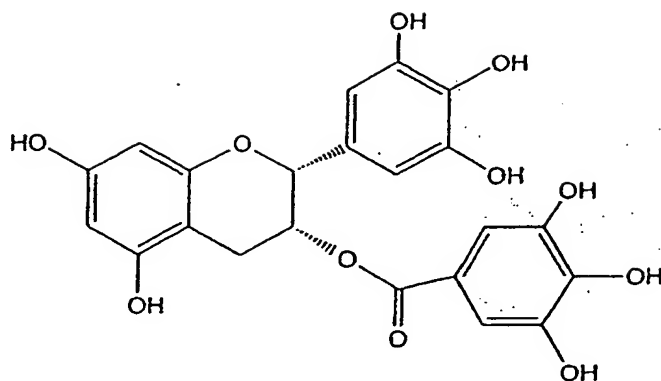


43. 前記一般式 (式 3) 及び／又は (式 4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (式 6 3) で表されるエピカテキン、又は下記式 (式 6 4) で表されるエピガロカテキンガレート及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 24 記載のポリエステル重合触媒。

(式 6 3)

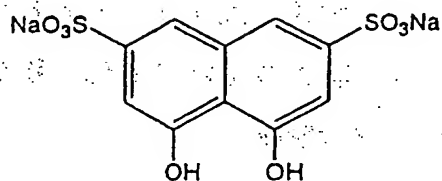


(式 6 4)

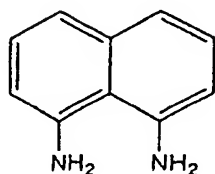


44. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(式66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(式67)で表されるナフトールAS、下記式(式68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、又は下記式(式69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

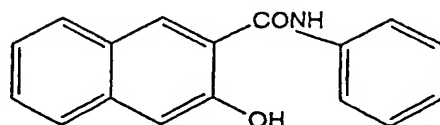
(式 6 5)



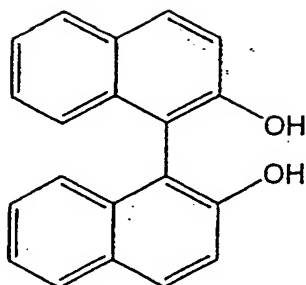
(式 6 6)



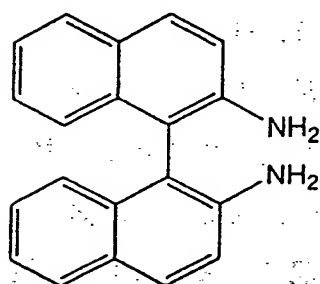
(式 6 7)



(式 6 8)

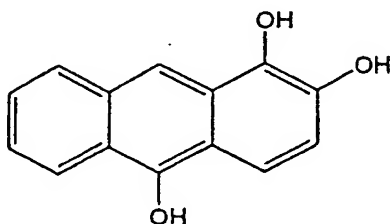


(式 6 9)

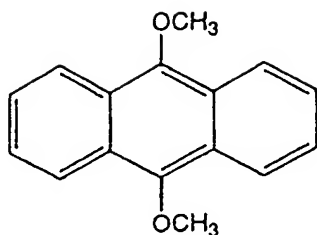


45. 前記一般式 (式 3) 及び／又は (式 4) で表される構造を含む化合物が、下記式 (式 7 0) で表されるアンスラロビン、下記式 (式 7 1) で表される 9, 10-ジメトキシアントラセン、又は下記式 (式 7 2) で表される 2-アミノアントラセン及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 24 記載のポリエステル重合触媒。

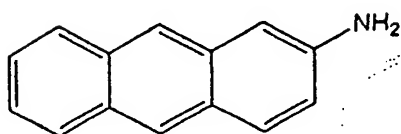
(式 7 0)



(式 7 1)

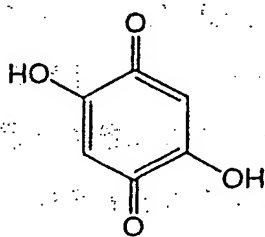


(式 7 2)



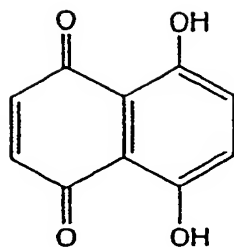
46. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノン及びその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式 7 3)

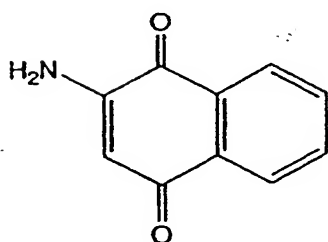


47. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン又は下記式(式75)で表される2-アミノナフトキノン及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

(式 7 4)

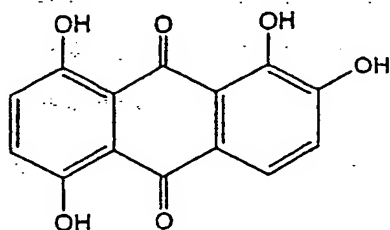


(式 7 5)

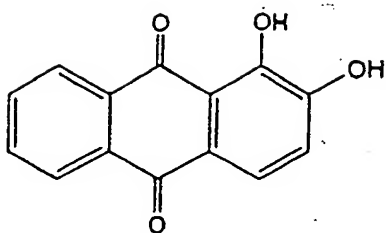


48. 前記一般式(式3)及び/又は(式4)で表される構造を含む化合物が、下記式(式76)で表されるキナリザリン、下記式(式77)で表されるアリザリン、下記式(式78)で表されるキニザリン、下記式(式79)で表されるアントラルフィン、下記式(式80)で表されるエモジン、下記式(式81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(式82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、又は下記式(式83)で表されるアシッドブルー25及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項24記載のポリエステル重合触媒。

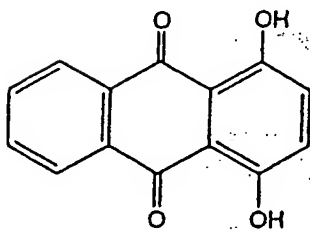
(式 7 6)



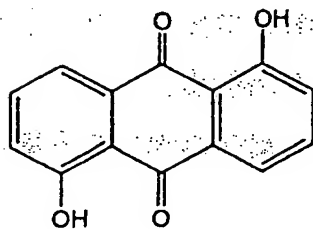
(式 7 7)



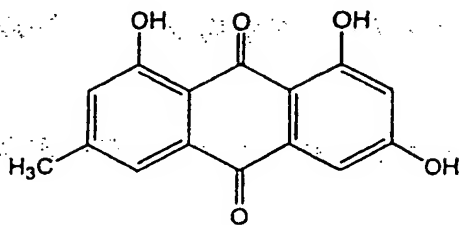
(式 7 8)



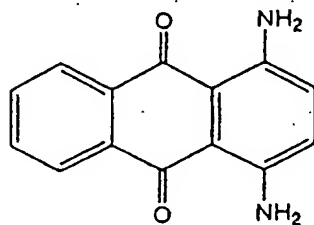
(式 7 9)



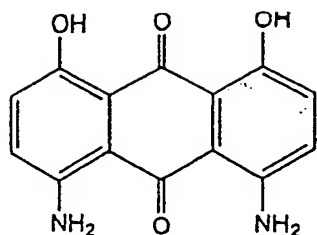
(式 8 0)



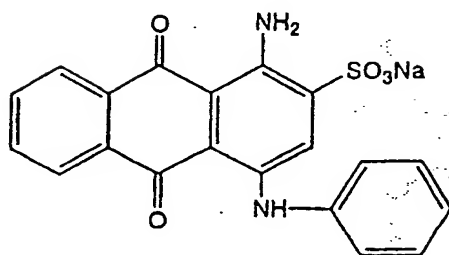
(式 8 1)



(式 8 2)



(式 8 3)



4 9. ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない第 1 成分及びポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない第 2 成分の少なくとも 2 成分からなる、触媒活性を実質的に有するポリエステル重合触媒。

5 0. 前記第 1 成分が金属及び／又は金属化合物である請求項 4 9 記載のポリエステル重合触媒。

5 1. ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない第 1 成分及びポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない第 2 成分の少なくとも 2 成分からなる、触媒活性を実質的に有するポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル。

5 2. 請求項 1 ～ 5 0 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル。

5 3. 前記ポリエステルは、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の少なくとも 1 種をジカルボン酸成分の主成分とするものである請求項 5 2 記載のポリエステル。

5 4. 前記ポリエステルは、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールの少なくとも 1 種を、グリコール成分の主成分とするものである請求項 5 2 又は 5 3 記載のポリ

エステル。

55. 前記ポリエステルは、ポリエチレンナフタレートである請求項53又は54記載のポリエステル。

56. 前記ポリエステルは、ポリブチレンテレフタレートである請求項53又は54記載のポリエステル。

57. 前記ポリエステルは、ポリプロピレンテレフタレートである請求項53又は54記載のポリエステル。

58. 前記ポリエステルは、シクロヘキサンジメタノール共重合ポリエチレンテレフタレートである請求項53又は54記載のポリエステル。

59. 請求項51～58のいずれかに記載のポリエステルを使用したポリエステルフィルム。

60. 請求項51～58のいずれかに記載のポリエステルを使用した中空成形品。

61. 前記ポリエステルは、グリコール成分としてジエチレングリコール (DEG) をグリコール成分の1.5～5.0mol%含有し、固有粘度が0.57～0.90dl/g、密度が1.37g/cm³である請求項60に記載の中空成形品。

62. 前記ポリエステルは、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、環状3量体含有量が0.35重量%以下である請求項60又は61に記載の中空成形品。

63. 請求項51～58のいずれかに記載のポリエステルを使用したポリエステル繊維。

64. さらに金属スルホネート基含有成分を共重合したポリエステルを使用した請求項63記載のポリエステル繊維。

65. 前記金属スルホネート基含有成分をポリエステルを構成する全ジカルボン酸に対して0.3～1.0mol%含有し、ポリマー中の繰り返し単位の80mol%以上がポリエチレンテレフタレート単位で構成されることを特徴とする請求項64に記載のポリエステル繊維。

66. さらに、難燃剤成分を添加もしくは共重合したポリエステルを使用した請

求項 6 3～6 5 のいずれかに記載のポリエステル繊維。

6 7. 難燃剤成分としてリン化合物を繊維全体に対してリン原子として 0. 2～3. 0 重量%含有することを特徴とする請求項 6 6 に記載の難燃性ポリエステル繊維。

6 8. 請求項 1～5 0 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

6 9. 金属含有成分と有機化合物成分を同じ添加時期に添加する請求項 6 8 に記載のポリエステルの製造方法。

7 0. 金属含有成分と有機化合物成分をそれぞれ異なった添加時期に添加する請求項 6 8 に記載のポリエステルの製造方法。

7 1. テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の少なくとも 1 種をジカルボン酸成分の主成分とするものである請求項 6 8 に記載のポリエステルの製造方法。

7 2. エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールの少なくとも 1 種をグリコール成分の主成分とするものである請求項 6 8 又は 6 9 に記載のポリエステルの製造方法。

7 3. 請求項 1～5 0 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエチレンナフタレートの製造方法。

7 4. 請求項 1～5 0 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリブチレンテレフタレートの製造方法。

7 5. 請求項 1～5 0 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリプロピレンテレフタレートの製造方法。

7 6. 請求項 1～5 0 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするシクロヘキサンジメタノール共重合ポリエチレンテレフタレートの製造方法。